

SÉRIE A N° 1152

N° D'ORDRE :

2012

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Victor LOMBARD

Assistant à la Sorbonne

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES GAZ
A TRAVERS LES MÉTAUX.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **5 JUIL 1928** devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN . . . *Président.*
V. AUGER.
M. GUICHARD . . . } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1152

N° D'ORDRE :

2012

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Victor LOMBARD

Assistant à la Sorbonne

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES GAZ
A TRAVERS LES MÉTAUX.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1928** devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN. . . *Président.*

V. AUGER.
M. GUICHARD

} *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

P. PUISKUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE
A. FERNBACH.
A. LEDUC.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
Mme P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean FERRIN . . . Chimie physique.
Remy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théories des trans-

Professeurs . . .

formations.
A. COITON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. JOB . . . Chimie générale.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie.
P. PASCAL . . . Chimie appliquée.

E. HÉROUARD . . . Zoologie
E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseign. P. C. N.).
V. AUGER . . . Chimie analytique.
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DEREIMS . . . Géologie
R. DONGIER . . . Physique du globe.
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.).

E. DARMOIS . . . Physique.
G. BRUHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.
L. JOLKAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



A MONSIEUR MARCEL GUICHARD

Professeur à la Sorbonne

*En témoignage de reconnaissance
et d'affectueux dévouement.*

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES GAZ A TRAVERS LES MÉTAUX

INTRODUCTION

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST ⁽¹⁾ recherchant des corps susceptibles de servir à la fabrication des thermomètres à gaz, pour la mesure des températures élevées, constatèrent que *le platine* est perméable à *l'hydrogène*. Ils le mirent en évidence en faisant circuler un courant de ce gaz dans un tube de porcelaine chauffé, suivant l'axe duquel était maintenu un tube de platine parcouru lui-même par un courant d'air ; l'air sortant du tube de platine s'appauvrissait en oxygène au fur et à mesure que la température s'élevait, et même à partir de 1100° contenait de l'hydrogène.

Les mêmes auteurs ⁽²⁾, ayant rempli d'hydrogène un tube de *fer* de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, dont une extrémité était reliée à un tube manométrique, virent le mercure monter dans ce dernier, lorsque la température s'élevait, presque jusqu'à la hauteur barométrique : preuve que l'hydrogène traversait également le fer.

GRAHAM ⁽³⁾ refit la première expérience de Deville avec un tube de *platine* de 1,1 mm. d'épaisseur, dans lequel il maintenait le vide au moyen d'une trompe de Springel, ce qui lui permettait de recueillir l'hydrogène qui avait traversé le tube. Il trouva qu'au rouge blanc il devait passer 489,2 cm³ d'hydrogène par minute à travers une lame de platine de un mètre carré de surface et de 1,1 mm. d'épaisseur.

Avec le même dispositif, Graham ⁽⁴⁾ a trouvé qu'au voisinage de la température de fusion de l'or (1045°) une plaque de *palladium* de un mètre carré de surface et de un millimètre d'épaisseur laisse passer 3992 cm³ d'hydrogène par minute.

Après les expériences de Graham, la diffusion des gaz à travers les métaux ne semble pas avoir fait l'objet de recherches jusque vers 1884. A cette époque, Dumas

⁽¹⁾ C. R., 56, 997 (1863).

⁽²⁾ C. R., 57, 965 (1863).

⁽³⁾ Phil. Mag., 32, 4^e série, 503 (1866).

⁽⁴⁾ Chem. News, 19, n° 478 (1869).

ayant montré que l'oxygène dissous dans l'argent en fusion est en partie retenu par ce métal après refroidissement, Troost ⁽¹⁾, raisonnant par analogie avec ce qui se passe pour l'hydrogène avec le platine et le fer, pensa que l'argent devait être perméable à l'oxygène aux températures élevées. Il le mit en évidence en chauffant à la température d'ébullition du cadmium (780°) dans une atmosphère d'oxygène, sur une longueur de 10 centimètres, un tube d'argent de un centimètre de diamètre et un millimètre d'épaisseur. L'intérieur du tube communiquait avec une pompe à vide. Troost recueillit ainsi, en une heure, 6,3 cm³ d'oxygène. Avec une tube de 0,5 mm. d'épaisseur, la quantité de gaz recueillie fut de 12 cm³.

L'oxygène entourant le tube d'argent ayant été remplacé par de l'air, Troost recueillit, en une heure, avec les mêmes tubes que précédemment 3,2 cm³ et 5,9 cm³ d'oxygène, contenant seulement des traces d'azote.

Il constata aussi que l'oxygène diffusait à travers le tube d'argent lorsque ce dernier était rempli d'un gaz inerte, tel que le gaz carbonique.

Avec son appareil Troost essaya de mesurer la vitesse de diffusion d'autres gaz à travers l'argent. Il trouva pour le gaz carbonique et l'oxyde de carbone des nombres 30 et 120 fois plus faibles que pour l'oxygène, l'azote diffusant encore moins que l'oxyde de carbone.

En 1894, RAMSAY ⁽²⁾ publia le résultat de ses recherches sur la diffusion de l'hydrogène à travers le *palladium*.

Son appareil était essentiellement formé d'un disque de *palladium* soudé à l'extrémité d'un tube épais de platine dont l'autre bout était lui-même soudé à une canalisation de verre à capacité variable par déplacement d'un réservoir de mercure. L'extérieur du tube platine-palladium était en contact avec une atmosphère d'hydrogène, soit pur, soit mélangé d'azote, la pression gazeuse totale étant de 760 millimètres de Hg. L'intérieur du tube était rempli d'un gaz inerte vis-à-vis de l'hydrogène : azote, oxyde de carbone, gaz carbonique, cyanogène, également sous la pression atmosphérique. Le chauffage était assuré par une circulation, dans une jaquette entourant le tube, de vapeurs de différents liquides à l'ébullition.

Ramsay constata que l'hydrogène passait de l'extérieur du tube à l'intérieur à travers la plaque de palladium. Toutefois, le passage s'arrêtait avant l'égalisation des pressions partielles de l'hydrogène de part et d'autre de la membrane. La valeur du rapport de ces pressions, après arrêt de la diffusion, ne dépendrait pas de la température ; elle augmenterait quand l'hydrogène, sur la paroi extérieure du tube, est mélangé d'azote et varierait avec la nature du gaz dans lequel diffuse l'hydrogène. Voici d'ailleurs les valeurs de ce rapport données par l'auteur :

Azote à l'intérieur du tube : à 280°.....	0,9053 (H à 100 % à l'extérieur du tube)
» » 335°.....	0,8984 » »
» » 335°.....	0,9362 (H mélangé à 50 % avec Az à l'extérieur du tube)
» » 335°.....	0,9344 (H mélangé à 25 % Az)
CO ² à l'intérieur du tube : à 280°.....	0,962 (H à 100 % à l'extérieur du tube)
CO » » 280°.....	0,9545 » »
CAz » » 280°.....	0,9693 » »

⁽¹⁾ C. R., 98, 427 (1884).

⁽²⁾ Phil. Mag., 38, 200 (1894).

Des recherches d'un autre genre, sur la perméabilité du *palladium* à l'*hydrogène*, ont été faites par WINKELMANN ⁽¹⁾ qui trouva que la valeur de la diffusion n'est pas proportionnelle à la pression du gaz mais à une puissance de cette pression voisine de 0,7.

Winkelmann arriva à une conclusion analogue avec l'*hydrogène* et le *platine* ⁽²⁾.

Il en déduisit une théorie d'après laquelle l'hydrogène serait partiellement dissocié, l'hydrogène atomique étant seul capable de traverser les métaux.

L'appareil de Winkelmann était formé d'un tube de verre gradué, coudé, dont une extrémité ouverte plongeait dans du mercure, l'autre étant soudée à un tube de palladium ou de platine (Dimensions approximatives de ce dernier : longueur : 20 centimètres ; épaisseur : 0,1 mm. ; diamètre : 1 millimètre).

Au départ, l'appareil était rempli d'hydrogène. Winkelmann mesurait le temps mis par le mercure pour s'élever d'une même hauteur le long du tube gradué, l'hydrogène s'échappant à travers le tube diffusant qui était chauffé au moyen d'une flamme de gaz dans le cas du palladium, et électriquement dans le cas du platine.

L'appareil, dépourvu de moyen de mesure de la température, était bien rudimentaire.

SCHMIDT ⁽³⁾ fit aussi des mesures avec le *palladium* et l'*hydrogène*. Son appareil, incontestablement supérieur à celui de Winkelmann, était formé d'une canalisation en verre à une extrémité de laquelle était soudé un tube de palladium fermé à un bout. La capacité de la canalisation était variable, du mercure pouvant monter ou descendre à volonté le long d'un tube vertical, divisé en parties d'égale capacité (0,4005 cm³). Une pompe à vide permettait de faire le vide dans l'appareil. Le tube de palladium était plongé dans une enceinte chauffée, parcourue par un courant d'hydrogène et dans laquelle était logée la soudure d'un couple thermo-électrique.

Schmidt mesurait le temps mis par un volume de 0,4005 cm³ d'hydrogène pour pénétrer dans son appareil à travers le tube de palladium. Il n'a pas donné de valeurs de la diffusion par rapport à une surface et à une épaisseur déterminée de palladium. Il a cru toutefois reconnaître que la courbe qui relie la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium à la température est quadratique et que celle qui la relie à la pression est linéaire.

Les conclusions de Schmidt sur l'influence de la pression ont été mises en doute par RICHARDSON ⁽⁴⁾ qui a trouvé que cet auteur avait opéré entre des limites de pression trop rapprochées (200 à 300 millimètres de Hg.) pour pouvoir tirer de ses mesures des conclusions certaines. D'après Richardson, de nouvelles mesures, sur une échelle de pressions plus étendue, étaient nécessaires.

Cette vérification, souhaitée par Richardson, fut faite quelques années plus tard par HOLT ⁽⁵⁾, qui opéra entre des pressions de 100 et 700 millimètres de Hg.

⁽¹⁾ *Drud's Ann.*, **6**, 104 (1901).

⁽²⁾ *Drud's Ann.*, **8**, 388 (1901).

⁽³⁾ *Id.*, **13**, 747 (1904).

⁽⁴⁾ *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **13**, 27 (1906).

⁽⁵⁾ *Roy. Soc. of Lond.*, **A**, **91**, 148 (1914).

Holt donna encore à sa paroi de *palladium* la forme d'un tube fermé à une de ses extrémités, l'autre étant soudée à une canalisation de verre (dimensions du tube : longueur : 4 centimètres ; diamètre : 0,8 cm. ; épaisseur : 0,13 mm.). Ce tube formait cloison entre deux chambres fermées, dont la pression gazeuse était indiquée par des manomètres à mercure. Le chauffage du tube était assuré par un courant électrique, qui parcourait un filament hélicoïdal contournant le tube à faible distance. Un thermomètre à mercure, dont le réservoir était logé à l'intérieur du tube, indiquait la température.

Holt mesurait la variation de la pression de part et d'autre du tube de palladium en fonction du temps.

Il conclut, comme Schmidt, que la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium est proportionnelle à sa pression.

La conclusion de Holt n'a pas été celle prévue par Richardson.

RICHARDSON en effet ⁽¹⁾ avait établi une formule théorique d'après laquelle la valeur de la diffusion d'un gaz à travers un métal est proportionnelle à la racine carrée de la pression.

Sa formule s'accordait d'ailleurs bien avec les résultats d'expériences qu'il avait faites avec J. NICOL et T. PARNELL ⁽²⁾ sur la diffusion de l'hydrogène à travers le platine.

Ces dernières expériences ont été faites avec un tube de platine (diamètre : 2 millimètres ; longueur : 18 centimètres ; épaisseur : 0,1 mm.) qui avait été soudé par ses deux extrémités quelque part le long d'une canalisation de verre, la distance de soudure à soudure étant de 10 centimètres. Le tube formait résistance dans un circuit électrique. Sa température était plus ou moins élevée suivant l'intensité du courant. Elle était indiquée par un couple thermo-électrique dont la soudure était fixée au milieu du tube.

L'appareil ayant été rempli d'hydrogène, Richardson et ses collaborateurs notaient le temps mis par le ménisque d'un manomètre (à mercure ou à acide sulfurique suivant la pression) pour s'élever d'une certaine valeur. Connaissant le volume de leur appareil, ils en déduisaient les quantités d'hydrogène qui s'échappaient à travers leur tube de platine.

Comme la température de leur tube variait du centre vers les extrémités, les soudures étant refroidies par un courant d'eau, ils ont admis que leur tube se comportait comme un tube de 8 centimètres de longueur dont toutes les parties auraient été à la température indiquée par le couple thermo-électrique (?).

Ils firent des mesures à 717°, 856°, 995°, et 1136° C., sous diverses pressions d'hydrogène, comprises entre 4 millimètres et 760 millimètres de Hg.

De leurs expériences, il résulte incontestablement que la diffusion de l'hydrogène à travers le platine est proportionnelle à la racine carrée de la pression, le gaz diffusant à l'air libre.

SIEVERTS ⁽³⁾, parallèlement à ses recherches sur la solubilité des gaz dans les

⁽¹⁾ *Phil. Mag.*, 6, 7, 148 (1914).

⁽²⁾ *Phil. Mag.*, 6, 27, (1906).

⁽³⁾ *Z. Phys. Chem.*, 60, 129 (1907).

métaux, a fait quelques essais qualitatifs sur la diffusion, lesquels ont porté d'une part sur le *cuivre* électrolytique, le cuivre ordinaire, le *fer*, le *nickel*, l'*argent* et, d'autre part, sur l'*hydrogène*, l'*azote*, le *gaz carbonique*, l'*oxygène*. Son dispositif était analogue à celui de Graham; les métaux étudiés étaient sous la forme de tubes de 3 à 5 millimètres de diamètre et de 0,5 à 0,9 mm. d'épaisseur.

Sieverts a observé la diffusion de l'hydrogène à travers le cuivre, le fer, le nickel à partir des températures respectives de 640°, 600° et 450° C., et celle de l'oxygène à travers l'argent vers 670° C.

Avec l'azote et le gaz carbonique il ne put constater de diffusion à travers aucun métal, même vers 900° C.

G. CHARPY et S. BONNEROT ⁽¹⁾ ont fait quelques mesures de diffusion de l'*hydrogène* à travers le *fer*.

Ils avaient foré des barres d'acier de façon à en faire des tubes fermés, la base ou une partie de la surface latérale étant amincie. L'intérieur du tube était relié à une pompe à mercure. L'hydrogène circulait autour du tube métallique qui était contenu dans un tube de porcelaine, chauffé par un four électrique (épaisseur du tube : 3 millimètres environ; diamètre : 20 millimètres).

Charpy et Bonnerot ont recueilli des quantités d'hydrogène rapidement croissantes avec la température (4,4 cm³ à l'heure à 350° C.; 3,2 cm³ à 550° C.; 30 cm³ à 750° C.; 42 cm³ à 850° C.), les pressions de ce gaz à l'extérieur et à l'intérieur du tube étant respectivement de 760 millimètres et de 0,2 mm. de Hg.

Ils ont constaté aussi que la vitesse de diffusion augmentait avec la différence des pressions de l'hydrogène sur les deux faces de leurs tubes, changeait de sens avec elle, et qu'elle devenait plus grande quand l'épaisseur diminuait (les vitesses de diffusion trouvées avec des tubes dont les parois amincies avaient des épaisseurs de 0,5 mm. et de 2 millimètres étaient dans le rapport de 3 à 1).

Les auteurs ont eu le soin de préciser dans leur communication que les nombres qu'ils ont trouvés n'ont pas de valeurs absolues, mais qu'ils peuvent seulement donner « une première idée de la grandeur du phénomène », la diffusion s'étant produite, en réalité, à travers toute la surface de leurs tubes, dont, de plus, les différentes parties n'étaient pas à la même température.

L'exposé précédent est le résumé de ce que l'on connaissait sur la diffusion des gaz à travers les métaux, lorsque nous avons commencé nos recherches sur ce sujet.

Les chiffres de Richardson, Nicol et Parnell étaient les seuls auxquels on pouvait attribuer une valeur absolue. Encore était-il permis d'avoir quelque doute à leur sujet, car Richardson et ses collaborateurs ont dû faire des suppositions un peu arbitraires pour apprécier la température de leur tube d'une part et ils n'ont pu, d'autre part, déterminer que d'une façon approximative la surface diffusante de ce dernier, et vraisemblablement aussi son épaisseur. En tout cas, on eut aimé que des mesures eussent été faites avec d'autres tubes du même métal, à titre de contrôle.

Pour mener à bien nos recherches, nous avons conçu un dispositif décrit plus

(¹) C. R., 154, 595 (1912).

loin, où les parois métalliques à travers lesquelles les gaz diffusent ont la forme de disques.

Nous avons déjà publié quelques-uns de nos résultats ⁽¹⁾ avec l'hydrogène et le nickel, lorsque parurent, à brefs intervalles, plusieurs mémoires intéressants : deux, sur la diffusion de l'*oxygène* à travers l'*argent*, le premier de Léo Spencer ⁽²⁾, le second de G. Johnson et P. Larose ⁽³⁾ ; et un autre sur la diffusion de l'*hydrogène* à travers les métaux, de G. Demining et B. Clifford Henricks ⁽⁴⁾.

Pour ses expériences SPENCER a encore employé une paroi diffusante sous forme de tube. Mais pour que la température ne variât pas trop d'un point à un autre de son tube il l'enroula en spirale, de façon à lui faire occuper le moins de place possible à l'intérieur d'un tube de porcelaine vernissée, logé lui-même dans un four électrique. De cette façon, la température de son tube d'argent était uniforme à 5 ou 6° C. près.

Une extrémité du tube était fermée ; l'autre communiquait, par un tube d'argent à paroi épaisse (2,5 mm.), avec une canalisation munie d'un manomètre à huile très sensible et reliée à une trompe à vide.

Spencer faisait circuler de l'*oxygène* ou de l'air autour de sa spirale d'argent. De l'augmentation de pression indiquée par le manomètre à huile, il déduisait les quantités de gaz qui avaient traversé la paroi diffusante.

La surface diffusante de son tube était considérable : 50 cm² environ (Dimensions du tube : longueur : 500 millimètres ; diamètre : 3,6 mm. ; épaisseur : 0,3 mm.). Aussi a-t-il pu faire des mesures à des températures assez basses (290° C.).

Spencer a fait dans ces conditions une série de mesures à température variable, sous la pression de 760 millimètres de Hg., et deux séries (l'une avec de l'*oxygène*, l'autre avec de l'air) sous pression variable à température constante.

Demining-Clifford et Johnson-Larose ont, comme nous, donné à leurs parois diffusantes la forme de disques. La surface utile en était grande (46,7 cm² pour les premiers et 3 à 4 cm² pour les seconds). Les appareils de ces auteurs permettaient, comme le nôtre, de remplacer facilement les lames soumises aux mesures.

L'appareil de G. DEMINING et B. CLIFFORD était formé de deux blocs cylindriques en acier, dans le prolongement l'un de l'autre. Les deux bases se faisant vis-à-vis portaient deux crêtes aiguës circulaires, concentriques, à faible distance l'une de l'autre.

Les disques métalliques étaient serrés entre les crêtes des deux blocs qui s'opposaient parfaitement lorsque l'appareil était monté, les deux blocs d'acier étant centrés par une bague, également en acier, parfaitement ajustée.

Les crêtes intérieures, avec la lame en expérience et les bases des cylindres d'acier, délimitaient deux chambres. L'une de ces chambres communiquait avec un générateur d'hydrogène ; l'autre était parcourue par un courant rapide d'azote, parfaitement desséché, qui entraînait l'hydrogène au fur et à mesure de sa diffusion

⁽¹⁾ C. R., juillet 1923, 117, p. 116.

⁽²⁾ Chem. Soc., sept. 1923, 731, p. 2124.

⁽³⁾ Am. Chem. Soc., 46, p. 1377 (1924).

⁽⁴⁾ Jour. am. Soc., 45, p. 2857 (déc. 1923).

sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge ; l'eau formée était arrêtée par un tube à anhydride phosphorique dont les augmentations de poids indiquaient les quantités d'hydrogène qui avaient diffusé à travers la lame en expérience.

Malgré toute la précision mécanique avec laquelle leur appareil avait été usiné, les auteurs n'ont pas réussi à obtenir l'étanchéité des deux chambres. Aussi, pour faire des mesures de diffusion, ont-ils dû avoir recours à certains artifices, dont on trouvera la description dans leur mémoire.

G. Demining et B. Clifford ont placé successivement dans leur appareil un disque de chacun des métaux suivants : *aluminium, plomb, zinc, cuivre, nickel*. Toutes leurs déterminations ont été faites sous la pression atmosphérique.

Ces auteurs sont les seuls chercheurs qui ont déterminé par pesées des quantités de gaz ayant diffusé à travers des membranes. Le défaut d'étanchéité de leur appareil les y contraignait et aussi la grande surface diffusante de leurs disques qui n'auraient pu supporter sur leurs deux faces des différences de pressions un peu fortes.

Dans l'appareil de G. Johnson et P. Larose, la paroi diffusante sépare encore deux chambres. L'une de ces chambres, celle où diffuse l'oxygène, est étanche aux gaz. De l'augmentation de la pression dans cette chambre les auteurs déduisaient les valeurs de la diffusion.

L'autre chambre n'étant pas étanche aux gaz, Johnson et Larose ont été obligés d'y faire arriver le gaz qui servait à leurs expériences sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Par suite, ils ont dû, pour étudier l'influence de la pression du gaz, faire des mélanges d'oxygène et d'azote en proportions variables et bien déterminées, en admettant que la pression propre de ce dernier gaz, dont la diffusion à travers l'argent serait pratiquement nulle, n'intervient pas dans le phénomène.

L'oxygène diffusant dans une enceinte où la pression était toujours très faible, la paroi diffusante y était soutenue, pour qu'elle ne se déformât pas, par un disque en porcelaine poreuse, artifice autrefois employé par Graham ⁽¹⁾ pour soutenir les membranes de son diffusiomètre, sorte de tube de Toricelli qui lui a servi à étudier la diffusion dans le vide de différents gaz à travers le caoutchouc.

Johnson et Larose ont fait des mesures avec six lames d'argent : dont trois avaient 0,135 mm. d'épaisseur et les autres 0,0787 mm., 0,205 mm. et 0,246 mm.

Ils ont tracé des courbes représentant la variation de la diffusion de l'oxygène à travers l'argent en fonction de la température, de la pression du gaz et de l'épaisseur du métal, et ont proposé une formule pour exprimer leurs résultats.

Les mêmes auteurs ont publié récemment un nouveau mémoire complémentaire du premier ⁽²⁾. C'est la lecture de ce mémoire qui nous a fait connaître une publication de Ryder ⁽³⁾, remontant à l'époque où nous avons commencé nos recherches et que nous avons eu beaucoup de peine à nous procurer, ne l'ayant trouvée dans aucune bibliothèque de Paris.

⁽¹⁾ *Phil. Mag.*, IV, 32, p. 401 (1866).

⁽²⁾ *Amer. Chem. Soc.*, 49, 2, p. 312 (1927).

⁽³⁾ *Elec. Journ.*, 165 (1920).

RYDER y expose le résultat de ses recherches sur la diffusion de l'*hydrogène*, de l'*azote*, de l'*oxyde de carbone* à travers l'*acier doux*. L'appareil de Ryder ne présentait pas de réel progrès sur ceux de ses devanciers. La paroi diffusante avait encore la forme d'un tube, logé à l'intérieur d'un autre tube de porcelaine traversant de part en part un four électrique. Les gaz étudiés circulaient entre les deux tubes.

Ryder n'a pas fait varier la pression de ses gaz ; mais seulement la température. Il n'a pas donné le tableau des valeurs numériques des vitesses de diffusion trouvées par lui, mais simplement des courbes qu'il a tracées avec ces valeurs.

Les résultats obtenus par Ryder, Spencer, G. Demining et B. Clifford Henricks, et par G. Johnson et P. Larose sont intéressants. Nous avons cru néanmoins que la publication des parties principales de nos propres recherches ne serait peut-être pas inutile.

Ainsi qu'on l'a vu, nos connaissances sur la diffusion des gaz à travers les métaux étaient bien sommaires et bien imprécises quand nous avons entrepris nos recherches sur ce sujet. Aussi n'avons-nous pas visé, au moins pour commencer, à faire des mesures très rigoureuses, mais seulement assez approchées pour dégager l'allure générale du phénomène. Nous avons été aidés dans cette dernière tâche par les recherches simultanées aux nôtres des auteurs précédemment cités, recherches sur les résultats desquelles nous aurons l'occasion de revenir au cours du présent mémoire, et aussi dans une prochaine publication.

La partie expérimentale de notre travail a été faite au laboratoire d'Enseignement et de Recherches de Chimie de la Sorbonne de 1920 à 1926.

Avant d'en commencer l'exposé, nous nous faisons un devoir d'exprimer à M. le Professeur Marcel Guichard l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail et pour les encouragements et les conseils qu'il nous a prodigués.

C'est d'ailleurs à la suite de nombreuses conversations que nous avons eues avec lui sur la catalyse et le plan qu'en comporterait une étude méthodique ⁽¹⁾ que nous avons entrepris nos recherches.

Nous remercions également M. le Professeur Auger, Directeur du Laboratoire d'Enseignement et de Recherches de Chimie, pour sa grande bienveillance à notre égard et les facilités de travail qu'il nous a toujours accordées, sans oublier M. J.-L. Breton, Directeur de l'Office des Recherches et des Inventions, grâce à qui nous avons pu faire usiner la partie mécanique de notre appareil, dont nous ne pouvions évidemment que tracer le dessin, ni M. Voisin, Chef de Service aux Etablissements Marret Bonnin, Lebel et C^{ie}, qui a toujours montré la plus grande complaisance, quand nous avons fait appel à son concours pour la fourniture et la préparation (laminage et découpage) de nos parois diffusantes.

Nous ne pouvons terminer cette Introduction sans évoquer la mémoire de M. L. Ouvrard qui, de son vivant, nous a toujours été si bienveillant et qui était Directeur du Laboratoire d'Enseignement et de Recherches de Chimie quand nous avons commencé notre travail.

⁽¹⁾ M. GUICHARD a d'ailleurs ultérieurement publié le résumé de ce plan dans le *Bulletin de la Société Chimique*, XXVII, p. 728 (1920).

CHAPITRE PREMIER

APPAREIL ET TECHNIQUE DES MESURES

Quand nous avons entrepris le présent travail, nous avons d'abord cherché à construire un appareil étanche aux gaz, susceptible de supporter des températures assez élevées, et surtout tel que tous les points de la paroi diffusante fussent à la même température. Après mûr examen, nous avons adopté, pour faire des mesures *avec l'hydrogène*, le dispositif décrit ci-après, qui remplit les conditions précédentes et, en outre, permet de changer facilement la paroi diffusante, d'en connaître la surface et d'en mesurer l'épaisseur.

Le présent chapitre contient trois paragraphes. Nous y avons décrit notre appareil, son système de chauffage avec régulateur de température, et notre mode opératoire, dont nous avons renvoyé la discussion plus loin, après l'exposé des résultats de nos mesures.

I. — APPAREIL

A) Forme des parois diffusantes.— Nous avons donné à nos parois diffusantes la forme de cercles. Nous les obtenons par découpage de disques de 17 millimètres de diamètre dans des bandes métalliques laminées à l'épaisseur voulue.

B) Support des parois diffusantes. Appareil « porte-lames ». — Les disques précédents sont placés entre deux rondelles de cuivre bien recuites, d'exactement 10 millimètres de diamètre intérieur, de 17 millimètres de diamètre extérieur et d'environ 4 millimètres d'épaisseur, dans le logement qui leur est réservé dans l'appareil représenté sur la figure 1 et que nous désignerons sous le nom de « porte-lames ».

Le « porte-lames » est en acier demi-dur.

Il comprend (fig. 1) :

1° Les blocs A et B, alésés tous deux à 10 millimètres ;

2° l'écrou C qui permet le serrage énergique des disques entre les rondelles de cuivre, par rapprochement des deux blocs précédents ;

3° l'anneau D, destiné à uniformiser la température de part et d'autre de la paroi diffusante, en assurant après montage, la symétrie de la partie centrale du « porte-lames » ;

4° les tubes F_1 et F_2 , solidaires des blocs A et B par un pas de vis à frottement dur et une double brasure.

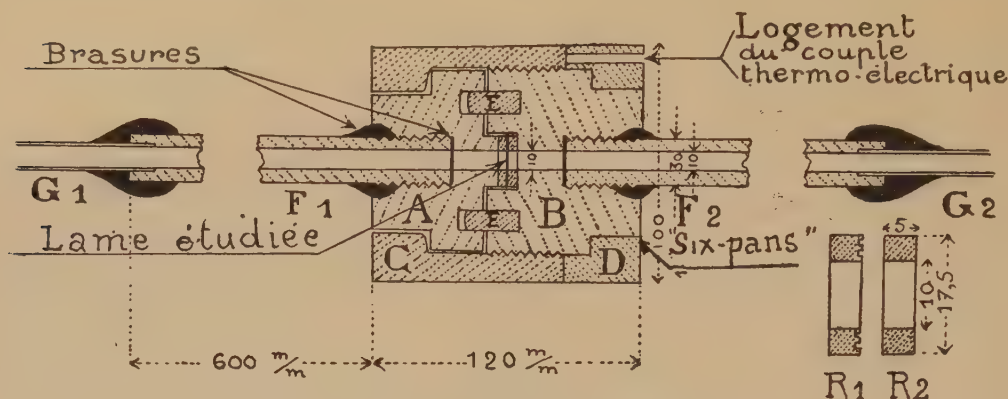


Fig. 1. — « Porte-lames » et jeu de rondelles de cuivre.

Ces tubes ont approximativement 60 centimètres de longueur, 10 millimètres de diamètre intérieur et 10 millimètres d'épaisseur. Leurs extrémités libres sont alésées à 14 millimètres sur une longueur de 5 centimètres environ, de façon à présenter des épaulements intérieurs contre lesquels viennent buter les tubes de verre G_1 et G_2 .

Les ergots E, solidaires du bloc B, pénètrent, à frottement doux, lorsque les différentes parties du « porte-lames » sont en place, dans deux cavités cylindriques du bloc A, alésées juste à leur diamètre. Ils s'opposent, au moment du serrage, à la rotation des deux blocs A et B, l'un par rapport à l'autre, et empêchent ainsi la déformation des disques métalliques qui pourrait en résulter.

Le serrage est obtenu en frappant à grands coups, avec un lourd marteau, sur l'extrémité d'une longue clé emboîtant le « six-pans » du bloc B, l'écrou C étant solidement maintenu dans un collier en fer, doublé intérieurement de plomb, et dont la tige a été scellée dans un mur épais sur une grande longueur.

Par ce serrage énergique, le joint formé par les rondelles de cuivre et le disque métallique en place est pratiquement étanche aux gaz, grâce à la plasticité du cuivre, que nous avons cherché à utiliser au mieux, en adoptant, après plusieurs essais, pour un jeu de nos rondelles, les profils représentés sur la figure 1.

C) Appareil d'ensemble. — Les tubes de verre G_1 et G_2 , soigneusement masqués avec de la cire de Golaz, servent à intercaler le « porte-lames » dans l'appareil d'ensemble, à l'endroit marqué Φ sur la figure 2.

a) **Le compartiment de gauche du « porte-lames »** communique par le robinet ρ_5 avec un *flacon en verre* R, de dix litres de capacité environ. Ce flacon est lesté, avec du mercure, dans un thermostat rempli d'eau non représenté sur la figure. L'eau du thermostat pouvait être brassée par un courant d'air comprimé, et sa température maintenue constante à $1/10^\circ$ de degré près entre 20° et 50° C., au moyen d'un régulateur à toluène.

Le *flacon* R sert de *réservoir d'hydrogène* pour une série de mesures avec une lame métallique.

L'hydrogène qui y est contenu provient d'un cylindre du commerce (Oxhydrique Française) représenté en II. Au moment de son introduction, il est purifié par passage lent sur des tortillons de toile de cuivre, contenus dans le *tube* t qui est chauffé sur une grille à gaz, et desséché dans le *laveur horizontal* d_3 à acide sulfurique et dans les *tubes desséchants* d_4 et d_5 , l'un à chlorure de calcium, l'autre à anhydride phosphorique.

Le *manomètre* h_1 , toujours en communication avec le réservoir R, indique la pression du gaz qui y est contenu.

Les lectures pouvaient en être faites soit grossièrement avec une simple règle graduée, soit avec plus de précision au moyen d'une lunette cathétométrique. Afin de ne pas avoir à tenir compte de la pression barométrique, nous avons scellé au chalumeau l'extrémité libre de h_1 après avoir fait un vide aussi poussé que possible au-dessus du mercure.

Sur la canalisation qui réunit ρ_5 à R, se trouve un *tube desséchant* d_1 à acide phosphorique.

Ce tube est destiné à absorber l'humidité introduite dans les différentes parties attenantes de l'appareil au moment de la mise en place du « porte-lames » (par suite de la confection des soudures par exemple) et les traces de vapeur d'eau qui pourraient échapper au laveur d_3 et aux tubes desséchants d_4 et d_5 , lors du remplissage de R.

b) **Le compartiment de droite du « porte-lames »** communique par le robinet ρ_4 avec la *trompe à chute de mercure* T, qui est munie d'une purge d'air et d'une remonte de Verneuil.

Le *tube desséchant* d_2 à anhydride phosphorique est destiné à éliminer de l'intérieur des canalisations attenantes toute trace de vapeur d'eau, cette dernière pouvant en particulier fausser les indications de la *jauge de Mac-Leod* M.

c) **La canalisation supérieure** avec ses robinets ρ_1 et ρ_2 , et les *trois canalisations transversales*, avec les robinets ρ_3 , ρ_5 et ρ_6 permettent de faire communiquer de différentes façons les parties de l'ensemble.

Grâce aux *trompes de Langmuir* à vapeur de mercure L, nous pouvons faire rapidement un vide poussé dans la totalité ou dans une partie seulement de l'appareil, suivant l'orientation des divers robinets.

Les *tubes manométriques* h_2 et h_3 sont là simplement pour faciliter les diverses manœuvres de vide et de remplissage.

Le *flacon* F (2 litres environ), relié à R par un tube effilé, nous a servi au

début de nos essais, à amener la pression de l'hydrogène du réservoir aux pressions choisies en l'y faisant détendre doucement. Plus tard nous nous en sommes servi pour faire un mélange d'azote et d'hydrogène (v. p. 38).

Le manomètre h_4 , le régulateur de pression P, le ballon jaugeur J, le réservoir R n'existaient pas lors de nos premières séries de mesures. On en verra plus loin l'utilité, ainsi que celle des robinets ρ_4 et ρ_9 .

Pour que notre appareil soit aussi étanche que possible aux gaz, nous en avons assemblé les différentes parties par des soudures verre sur verre, partout où ça été possible. Nous ne nous sommes servi de cire de Golaz que pour relier le « porte-lames » à l'ensemble, et pour obturer le réservoir R et le flacon F.

Tous nos robinets, graissés avec une composition à base de caoutchouc à faible tension de vapeur, étaient de toute première qualité et tenaient très bien le vide.

II. — CHAUFFAGE DES PAROIS DIFFUSANTES. — MESURE ET RÉGLAGE DE LA TEMPÉRATURE

1. — Chauffage et mesure de la température

A) Four électrique et accessoires. — On voit, sur la figure 1, que, lorsque les différentes parties du « porte-lames » sont assemblées, la partie centrale de ce dernier forme sensiblement un cylindre d'acier de 10 centimètres de diamètre et de 12 centimètres de hauteur. Ce cylindre, quand le « porte-lames » est en place dans l'appareil d'ensemble, remplit presque complètement l'intérieur du four électrique Φ (fig. 2).

Ses deux bases sont protégées contre le refroidissement par des matelas en bourre d'amiante.

Nous avons construit le four Φ en enroulant un fil de nickel-chrome R. N. C. 3, de 0,9 mm. de diamètre, autour d'un cylindre en terre réfractaire de 10,5 cm. de diamètre intérieur et de 14 centimètres de hauteur, dans le sillon d'une hélice du pas de 2,5 mm. qui y avait été tracée.

Le four a trois bornes ; la première et la troisième sont reliées aux deux extrémités du fil de nickel-chrome et l'autre à son milieu. Ainsi autour du cylindre en terre se trouvent en réalité deux enroulements de 23 spires chacun, se faisant suite, et qu'on peut monter en série ou en parallèle, suivant la température à atteindre.

Le fil de nickel-chrome est recouvert d'une couche de 4 à 5 centimètres d'épaisseur d'un ciment kaolin-silicate de soude. Le tout est noyé dans une caisse de tôle, à base carrée (50 centimètres de côté), de même hauteur que le cylindre de terre et bourrée d'amiante et de kieselgühr.

La partie centrale du « porte-lames » étant seule à l'intérieur du four, la température qui est sensiblement constante de part et d'autre de la paroi diffusante sur une longueur de un à deux centimètres, décroît rapidement le long des tubes F₁ et F₂. A titre d'exemple nous dirons que dans une expérience préliminaire nous avons constaté que la température était de 580° C. à 4 centimètres de la paroi diffusante, de 560° à 5 centimètres, de 448° à 9 centimètres, etc... alors qu'elle était

de 600° à son contact. Pour les températures que nous avons atteintes, les extrémités des tubes F_1 et F_2 sont toujours restées tièdes, de telle sorte que nous n'avons jamais dû les refroidir pour y empêcher le ramollissement des joints en cire de Golaz.

L'ampèremètre a et le voltmètre v (fig. 2) permettent de se rendre compte de la puissance absorbée aux bornes du four.

Dès le début de nos recherches, nous avons établi une courbe représentant la valeur de la température de la paroi diffusante, après établissement du régime, en fonction de la puissance absorbée : cette courbe nous a été d'une grande utilité par la suite, en nous permettant de porter rapidement nos lames aux températures désirées sans risque de détériorer notre four.

B) Mesure de la température. — La température de nos lames était déterminée au moyen d'un couple thermo-électrique platine-platine rhodié que nous avons gradué au moyen des points d'ébullition de l'eau, de la naphthaline et du soufre et du point de solidification du chlorure de sodium.

Les extrémités en étaient reliées aux bornes d'un millivoltmètre à suspension élastique, très sensible, système Chauvin-Arnoux.

La soudure du couple était logée au fond d'une cavité pratiquée dans la rondelle D (fig. 1). Une série de mesures comparatives avec deux couples thermo-électriques nous avaient fait connaître les écarts entre la température de la paroi diffusante et celle du fond du logement du couple (de 10 à 18° C. suivant que la température était plus ou moins élevée).

2. — Réglage de la température

Utilisant pour le chauffage le courant de la batterie d'accumulateurs de la Sorbonne, et, étant donnée la capacité calorifique considérable de l'ensemble du « porte-lames » et du four électrique, isolé avec soin contre le refroidissement comme on l'a vu, nous avons pensé que la température de nos lames, demeurerait sensiblement constante, après établissement de l'état de régime, aussi longtemps que l'exigeraient nos expériences.

De fait, lors de nos premiers essais, nous n'avons pas constaté de variations de plus de 5 à 8° C., pendant plusieurs jours consécutifs, sans modifier la résistance du circuit de chauffage, ceci à des températures voisines de 500° C.

Mais, par la suite, nous avons été gêné par de fortes variations du voltage, qui est tombé parfois de 115 à 75 volts, entraînant de brusques chutes de température, qui ont atteint jusqu'à 100° C. Nous avons alors dû songer à employer un système de réglage de la température.

L'intérieur de notre four électrique étant presque entièrement rempli par la partie centrale du « porte-lames », nous ne pouvions y loger le réservoir en silice d'un régulateur à air. D'autre part nous avons rapidement renoncé à notre première idée de plonger le corps d'un régulateur à l'intérieur du mélange amiante-

kieselgühr de l'enveloppe isolante du four : son fonctionnement aurait été trop en retard sur les variations du voltage aux bornes de ce dernier, par suite de la grande inertie calorifique de l'ensemble du four et du « porte-lames ».

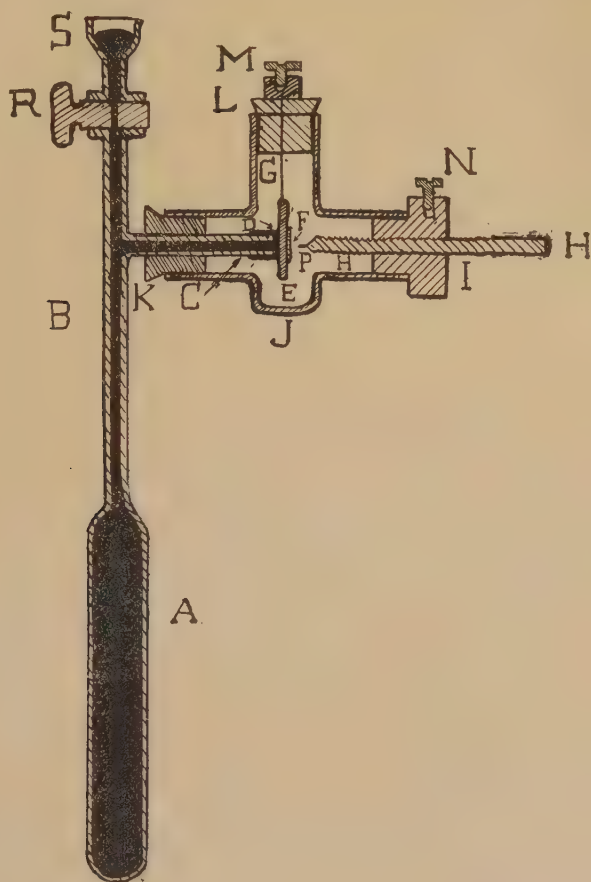


Fig. 3. — A, réservoir de mercure ; B, C, tubes semi-capillaires ; D, membrane en caoutchouc ; E, armature acier ; G, lame de ressort ; F, lame platine soudée sur E ; H, tige filetée laiton ; I, masselote laiton taraudée laissant passer la tige H à frottement doux ; J, tube en T (en verre) ; K, bouchon reliant solidement J à C ; L, bouchon maintenant solidement en place la lame G ; M, N, bornes électriques ; P, pointe platine ; R, robinet ; S, trop plein.

L'essai que nous avons fait de résistances fer dans l'hydrogène, montées en série avec notre four, à la façon habituelle, ne nous a pas donné satisfaction, à cause du réglage trop insuffisant obtenu ⁽¹⁾, et de la fragilité bien connue de ces résistances qui nous faisait toujours redouter l'arrêt de notre courant de chauffage, en pleine série de mesures, sous l'effet d'un survoltage aux bornes du secteur.

⁽¹⁾ Nous avons constaté des variations de la température de 20 et 30° C. au cours d'une même journée.

Nous avons alors songé à monter en parallèle avec notre four Φ un four auxiliaire, non représenté sur la figure 2, de petites dimensions, à faible résistance, pour y loger le corps d'un régulateur. Les températures des deux fours étant, dans ces conditions, évidemment liées l'une à l'autre, nous avons obtenu ainsi un réglage satisfaisant de la température de notre four Φ .

Nous avons adopté le type régulateur à dilatation de mercure actionnant un relai. Toutefois nous n'avons pas adopté le modèle habituel où le courant qui actionne le relai est établi ou supprimé par un contact mercure-platine : dans ce genre de régulateur, en effet, la surface du mercure s'encrasse rapidement, à moins de supprimer l'étincelle de rupture au moyen d'un condensateur de capacité convenable.

Nous avons imaginé le modèle représenté sur la figure 3, qui s'est toujours montré sensible et fidèle, le courant du relai étant commandé par un contact platine-platine extérieur au mercure.

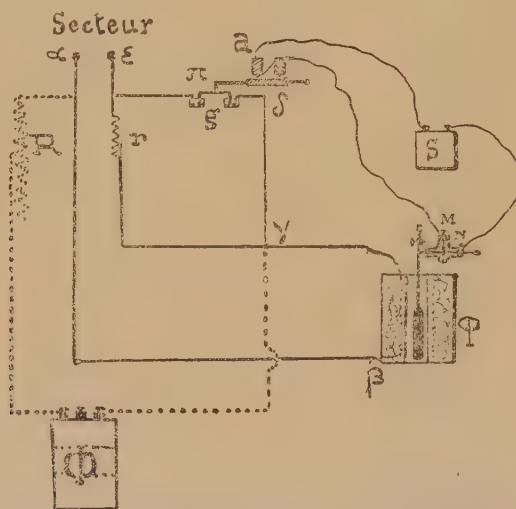


Fig. 4. — Φ , four principal ; ϕ , four auxiliaire ; R, rhéostat de réglage ; r, résistance ; S, source de courant continu de 2 à 4 volts ; a, relai ; π , pont métallique ; g, godets à mercure.

Quant au montage que nous avons adopté, il est représenté sur la figure 4.

(Pour la description du régulateur, de son montage et de son fonctionnement, voir *Bul. Soc. Chim.*, XXXIX, 6, p. 948, 1926).

III. — TECHNIQUE DES MESURES

1. — Opérations préliminaires

Lorsque le « porte-lames » est en place, dans l'ensemble représenté sur la figure 2, notre premier soin, avant toute manipulation, est de vérifier l'étanchéité

des différentes parties de notre appareil et plus particulièrement celle de la cloison diffusante. Ensuite nous détruisons, par réduction, les petites quantités d'oxyde contenues dans les parties du « porte-lames » qui doivent être chauffées, lesquelles pourraient nuire à l'exactitude de nos mesures. C'est seulement alors que nous remplissons le réservoir R avec de l'hydrogène. Nous allons décrire rapidement ces opérations préliminaires.

Pour faciliter les explications, nous désignerons désormais sous le nom de *chambre à gaz* la partie de notre appareil comprise entre la paroi diffusante et le robinet ρ_5 ; et *chambre de diffusion* celle qui est limitée par la paroi diffusante, les robinets ρ_3 et ρ_{12} et la trompe à chute T. Les volumes de la jauge de Mac-Leod M et du tube desséchant V_2 font donc partie de cette dernière.

A) Vérification de l'étanchéité. — Nous faisons le vide (successivement puis simultanément), dans les « chambres à gaz et de diffusion » et les parties attenantes de l'appareil. Le vide doit s'y maintenir un temps suffisamment long.

Les mesures suivantes faites à froid avec la lame de nickel avec laquelle nous avons fait les mesures des tableaux V et XI des pages 34 et 40 donneront une idée de l'étanchéité obtenue.

Le vide avait été poussé à une fraction de millimètre ⁽¹⁾ dans le réservoir R et la chambre à gaz, et à 1/1.250 de millimètre dans la chambre de diffusion.

Vingt heures après l'arrêt de la trompe à chute, la pression dans « la chambre de diffusion » avait augmenté de 8/1.250 de millimètre seulement.

Nous avons calculé que cette augmentation correspondait à une entrée de gaz de l'ordre de 0.0003 cm³ à l'heure, quantité négligeable par rapport aux volumes sur lesquels ont porté nos mesures ⁽²⁾.

D'autre part, au bout du même temps, le réservoir R et la « chambre à gaz » communiquant, nous n'avons pas constaté de dénivellation du manomètre h_1 dont le ménisque coïncidait, comme à la première heure, avec le croisé du réticule d'une lunette cathétométrique, munie d'un vernier au 1/20 de millimètre.

Ainsi, l'étanchéité du joint formé par les deux rondelles de cuivre et la paroi diffusante est excellente à froid.

Elle doit s'améliorer encore à chaud, le coefficient de dilatation du cuivre étant plus grand que celui de l'acier. Nous l'avons d'ailleurs vérifié, une fois qu'à dessein nous n'avions pas procédé à un serrage aussi énergique qu'à l'ordinaire de l'écrou du « porte lames » : l'étanchéité très imparfaite à froid devint assez bonne à chaud.

B) Réduction des oxydes du « porte-lames ». — Pour cette opération, nous remplissons d'hydrogène, sous la pression atmosphérique, tout notre appareil, où

(1) Nous n'avons pas pu le mesurer exactement, notre appareil n'étant pas muni d'une jauge de Mac-Leod dans cette partie.

(2) L'augmentation de pression signalée ci-dessus aurait pu provenir de la tension de vapeur de la graisse des robinets ou d'un dégagement de gaz dissous dans le « porte-lames » aussi bien que d'une entrée d'air par le joint de la cloison diffusante.

l'on a fait le vide et dont toutes les parties communiquent. Puis nous établissons le courant de chauffage du four, en réglant l'intensité de façon que la paroi diffusante soit portée au voisinage de 400°C .

L'appareil est laissé en l'état au moins douze heures. Puis l'on allume les rampes à gaz g_1 et g_2 (fig. 2).

La chaleur dégagée par g_1 et g_2 était suffisante pour porter au rouge sombre les parties correspondantes des tubes F_1 et F_2 et maintenir vers 400°C la partie centrale du « porte-lames », le courant du chauffage du four Φ étant supprimé.

Pendant tout le temps que les rampes g_1 et g_2 étaient allumées, nous faisons circuler un courant d'eau froide dans les réfrigérants f_1 et f_2 (fig. 2) pour empêcher le ramollissement des joints en cire de Golaz des deux extrémités du « porte-lames ».

Après cinq ou six heures de ce chauffage nous éteignons les rampes à gaz g_1 et g_2 , rétablissons le courant électrique dans le four, et arrêtons le courant d'eau des réfrigérants f_1 et f_2 .

Il nous a semblé qu'après ce traitement il ne devait plus y avoir dans les parties chauffées du « porte-lames » de traces d'oxyde susceptible de nuire à nos mesures.

C) Remplissage du réservoir. — Après l'opération précédente, nous faisons un vide poussé dans tout l'appareil. Ce dernier est alors laissé plusieurs heures en l'état (une nuit en général), pour laisser à l'anhydride phosphorique des tubes d_1 et d_2 le temps de bien absorber l'humidité qui y est contenue. Alors seulement nous remplissons le réservoir R et la chambre à gaz avec de l'hydrogène purifié et desséché, comme il a été dit précédemment.

Le remplissage de R doit être naturellement lent : il a toujours duré au moins six heures.

Pendant toute sa durée, nous maintenions le vide dans la chambre de diffusion, au moyen de la trompe à chute, pour éliminer la plus grande quantité possible de gaz dissous dans le « porte-lames » pendant l'opération précédente.

Le remplissage de R terminé, l'appareil est prêt pour une série de mesures.

La tubulure du robinet à trois voies ρ_9 , dirigée vers le bas sur la figure 2 est reliée à une trompe à eau qui nous permet de faire un vide partiel dans la partie de l'appareil comprise entre ρ_9 et le cylindre H.

Par son moyen nous pouvions débarrasser rapidement les tubes d_3 et t de l'air qui y était contenu, en y faisant plusieurs lavages successifs à l'hydrogène.

Le tube manométrique h_3 nous renseignait sur la pression gazeuse à l'intérieur de d_3 et de t et nous permettait d'éviter les fausses manœuvres dans le maniement du robinet ρ_9 .

2. — *Pratique des mesures*

Pour faire des mesures de diffusion, nous avons à déterminer les volumes de gaz traversant la paroi diffusante en un temps connu, la température de la dite paroi

et la pression du gaz étant maintenues aussi constantes que possible pendant toute la durée de la détermination.

En général nous avons ramené les valeurs trouvées à l'unité de surface (centimètre-carré). Dans ce cas, nous avons tenu compte de la diminution du diamètre intérieur de nos rondelles de cuivre, par suite du serrage du « porte-lames », en admettant que la surface utile de nos disques métalliques était celle d'un cercle de 9,7 mm. de diamètre, valeur trouvée dans des expériences préliminaires.

Nous avons employé deux modes opératoires différents pour faire nos déterminations de volumes gazeux : l'un direct, l'autre indirect.

Premier mode opératoire. — L'hydrogène qui traversait la paroi diffusante était recueilli sur la cuve à mercure de la trompe à chute, dans des éprouvettes graduées de 2, 5, 10, 15 ou 20 centimètres-cubes, suivant la température, la durée du prélèvement, etc., etc.

Ces éprouvettes étaient portées sur une cuve profonde à mercure, dans laquelle on pouvait les faire monter ou descendre au moyen d'un support à crémaillère. La lecture des volumes gazeux était faite sous la pression atmosphérique et à la température ambiante, au moyen d'une lunette à oculaire micrométrique.

La valeur de la pression du gaz, dans notre premier mode opératoire, était donnée par la différence de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre h_1 , la chambre à gaz étant en communication constante avec le réservoir R.

Les variations diurnes de la température étaient sans influence sensible sur la valeur de la pression d'écoulement du gaz, par suite de la constance de la température du thermostat qui contenait le réservoir R (voir, p. 12), et dont la température était fixée, au début de chaque série de mesures, à une valeur de 5 ou 6 degrés supérieure à la température ambiante maxima de la journée. Quand, après quelques jours, la pression baissait, par suite de la disparition d'une certaine quantité d'hydrogène, soit par dissolution dans l'acier du « porte-lames », soit par diffusion à travers la paroi métallique en expérience ⁽¹⁾, nous la ramenions à sa valeur primitive en élevant de quelques degrés la température du thermostat.

Pour vérifier la constance de la température pendant le temps mis à recueillir les volumes gazeux, nous reliions notre couple Pt-Pt.Rd aux bornes d'un millivoltmètre enregistreur, ce qui était d'autant plus utile que nous n'avions pas encore mis au point notre régulateur de température lorsque nous avons fait des mesures suivant notre premier mode opératoire ⁽²⁾.

La courbe inscrite par ce dernier sur du papier paraffiné était déployée après une série de mesures, sur le dessin d'une grille tracé sur une feuille de carton, et dont les traits avaient l'écartement des divisions du millivoltmètre-enregistreur.

⁽¹⁾ Nous en étions avertis par le déplacement du ménisque de mercure d'une des branches de h_1 , avec l'image duquel nous faisons coïncider le croisé du réticule d'un cathétomètre au début des séries de mesures.

⁽²⁾ On coupait quelquefois la communication du couple Pt-Pt.Rd. avec le millivoltmètre enregistreur, pour le relier à notre galvanomètre à suspension élastique à lecture directe ; mais c'était juste le temps de faire une mesure aussi exacte que possible de la température du moment.

Par ce moyen nous avons pu ne pas tenir compte des volumes d'hydrogène recueillis pendant les intervalles de temps où la température a été par trop inconstante; et nous avons pu, pour les volumes conservés, déterminer avec une assez grande approximation, les valeurs moyennes correspondantes de la température.

Nous avons employé notre premier mode opératoire lors de nos premières mesures avec l'hydrogène.

Grâce à lui nous avons pu observer les gaz qui avaient traversé nos parois diffusantes, et en faire de nombreuses analyses rapides.

Nous avons fait aussi un bon nombre de combustions eudiométriques (combustions assez délicates puisque nous ne disposons que de faibles volumes gazeux), sur lesquelles nous reviendrons à propos de la discussion de nos résultats (Voir p. 76) : elles nous ont montré que le gaz recueilli était formé d'au moins 95 % d'hydrogène, le reste étant un gaz inerte, de l'azote vraisemblablement, dégagé sans aucun doute par la partie chaude du « porte-lames » attenante à « la chambre de diffusion ».

Nous avons essayé de tenir compte de ce dégagement gazeux, en faisant une série de mesures à différentes températures avec le vide sur les deux faces d'une paroi diffusante.

Nous avons constaté que, lorsque le « porte-lames » est amené à une certaine température, le dégagement des gaz dissous, d'abord assez important, diminuait peu à peu pour prendre une valeur sensiblement constante au bout de deux ou trois jours.

Nos essais nous ont donné pour ce dégagement de régime les valeurs de $0,01 \text{ cm}^3$ entre 300 et 550°C ; de $0,15 \text{ cm}^3$ à 600°C et de $0,3 \text{ cm}^3$ à 650°C .

La valeur du dégagement de régime augmente donc rapidement avec la température au-dessus de 550°C .

Par ce qui précède, on se rend compte de la longueur des séries de mesures suivant notre premier mode opératoire et de leurs difficultés.

C'est pourquoi, par la suite, nous avons adopté notre deuxième mode opératoire, après avoir vérifié, par des mesures comparatives, que ses indications étaient les mêmes que celles du précédent.

Deuxième mode opératoire. — Dans notre deuxième mode opératoire, nous déduisons la quantité de gaz qui traverse la paroi diffusante pendant l'unité de temps de l'augmentation de la pression pendant un temps t , dans la « chambre de diffusion » dont nous avons au préalable déterminé le volume V .

Cette quantité est exprimée en centimètres cubes, à la température ambiante du moment, sous la pression de 760 millimètres de Hg par la formule :

$$(A) \quad x = \frac{V}{t} \cdot \frac{dp}{760}$$

si dp est exprimé en millimètres de Hg et V en cm^3 .

Le volume V , susceptible de varier d'un montage à l'autre, est déterminé à chaque mise en place du « porte-lames ». C'est à cette détermination que sert le

ballon jaugeur J (fig. 2), dont nous avons trouvé la capacité égale à 196 cm³, en le pesant successivement vide et plein d'eau distillée, avant fixation sur notre appareil.

Nous procédons de la façon suivante :

La chambre de diffusion et le ballon jaugeur J étant pleins d'air à la pression atmosphérique, nous fermons le robinet ρ_{12} , et faisons un vide poussé dans la chambre de diffusion au moyen des trompes « Langmuir », en veillant à ce que la colonne de mercure qui s'élève le long du tube à chute de T soit parfaitement continue. Le robinet ρ_3 ayant été fermé et le mercure dans la jauge de Mac-Leod M ayant été amené à la naissance du tube latéral, nous notons la division n_1 d'une règle graduée en millimètres où affleure le ménisque du mercure dans le tube à chute, derrière lequel la règle graduée est maintenue verticalement.

Puis nous ouvrons le robinet ρ_{12} .

L'air contenu en J se détend alors dans « la chambre de diffusion ». Il en résulte un abaissement de la colonne de mercure de la trompe à chute. Une fois l'équilibre établi, nous notons la nouvelle division n_2 d'affleurement du ménisque de mercure sur la règle graduée, le niveau du mercure en M ayant été ramené à la naissance du tube latéral. En même temps nous lisons sur un baromètre la valeur H de la pression atmosphérique du moment.

D'après la loi de Mariotte le volume V est :

$$(B) \quad V = \left(\frac{H}{n_1 - n_2} - 1 \right) v = \frac{H - n}{n} \cdot v$$

$$(n = n_1 - n_2).$$

L'augmentation de pression dp est la différence $p_2 - p_1$ des pressions à l'intérieur de la chambre de diffusion à la fin et au début du temps t .

Pour sa détermination et celle de t , nous avons adopté la technique suivante :

Un vide aussi poussé que possible ayant été fait dans la chambre de diffusion avec les trompes « Langmuir », la trompe à chute étant arrêtée au moyen du robinet ρ_{13} , nous supprimons la communication de la chambre de diffusion avec les trompes « Langmuir », puis, aussi rapidement que possible, nous fermons le robinet ρ_4 en déclanchant au même instant l'aiguille d'un chronomètre au 1/5^e de seconde. Une mesure avec la jauge de Mac-Leod nous donne la valeur de la pression p_1 dans la chambre de diffusion à l'origine du temps. Dès cette mesure faite, nous rouvrons le robinet ρ_4 .

Après un nombre de minutes plus ou moins grand suivant la température, la nature, l'épaisseur de la lame, etc. ⁽¹⁾, nous fermons le robinet ρ_4 en notant l'indication t du chronomètre, et mesurons à la jauge de Mac-Leod la pression p_2 correspondant au temps t .

Nous avons ainsi tous les éléments pour calculer la valeur x de la formule (A).

(1) Dans nos expériences, ce temps a varié de 3 à 60 minutes.

Les avantages de notre deuxième mode opératoire sont la rapidité des mesures, d'où la facilité d'en faire successivement plusieurs à titre de contrôle dans les mêmes conditions de température et de pression, et la possibilité de tenir compte d'une façon satisfaisante, par des déterminations à blanc, du dégagement de gaz occlus dans le « porte-lames », même si son état de régime n'est pas parfaitement établi.

Ces déterminations à blanc, nous les faisons immédiatement avant ou après les autres dans les mêmes conditions de durée, en maintenant au moyen des trompes « Langmuir » un vide aussi poussé que possible dans la « chambre à gaz », isolée du réservoir R.

La pratique des mesures à blanc entraîne une diminution rapide de la pression dans le réservoir R, par perte d'hydrogène.

Nous y obviions au moyen du régulateur de pression P, dont le réservoir cylindrique a environ un litre de capacité.

Etant donnée la courte durée des mesures suivant notre deuxième mode opératoire, la quantité d'hydrogène contenue dans la chambre à gaz est suffisante pour qu'on ne constate pas d'abaissement appréciable de la pression entre le commencement et la fin d'une mesure, le robinet ρ_5 étant fermé. Dans ces conditions il suffit de jeter un coup d'œil sur la figure 2 pour se rendre compte qu'il est très facile d'amener la pression dans la chambre à gaz, par le simple jeu du mercure en P, à une valeur bien supérieure à celle du réservoir R.

C'est parce que nos déterminations suivant notre deuxième mode opératoire, sont faites la plupart du temps avec le robinet ρ_5 fermé, que nous avons placé dans notre appareil le tube manométrique h_4 afin de mesurer la pression du gaz.

Dans ce mode opératoire la trompe à chute sert à maintenir le vide dans la chambre de diffusion entre les différentes mesures de dp pour une même lame. Elle permet par conséquent de recueillir du gaz après son passage à travers la paroi diffusante, pour l'identifier le cas échéant.

CHAPITRE II

PERMEABILITE DU NICKEL A L'HYDROGENE INFLUENCES SECONDAIRES

C'est avec le nickel que nous avons fait nos premières et plus nombreuses recherches.

Nous y avons été amené à la suite d'essais comparatifs préliminaires avec quelques métaux, essais qui nous avaient révélé la perméabilité assez grande du nickel à l'hydrogène, et par la constatation qu'aucun travail, en dehors des expériences purement qualitatives de Sieverts, n'avaient été faites sur la diffusion des gaz à travers ce métal.

La considération de l'ensemble des propriétés du nickel nous a, d'autre part, encouragé dans cette voie.

Le nickel, en effet, est inaltérable à l'air jusqu'à une température assez élevée. Il ne fond qu'au-dessus de 1 400° C et il se trouve assez pur dans le commerce. Sa grande malléabilité nous assurait la possibilité d'obtenir, si nécessaire, des disques très minces de ce métal, d'épaisseurs bien uniformes et sans craquelures; et sa haute résistance mécanique nous donnait la certitude de pouvoir maintenir ces disques à des températures élevées, sans risque de déformation par suite des différences de pression que nous pouvions être amené à appliquer sur leurs deux faces.

En outre, grâce à son prix relativement peu élevé, nous n'étions pas inquiet sur la possibilité de nous en procurer suffisamment pour faire des mesures nombreuses et variées, ce que nous n'aurions pas pu espérer faire avec le palladium ou le platine.

A tout cela nous ajouterons, en insistant sur ce point, les propriétés catalytiques du nickel, bien connues depuis les travaux de Sabatier, et que ceux de M. Guichard et ses collaborateurs ⁽¹⁾ sur la synthèse de l'ammoniaque ont mises en relief, la perméabilité des métaux aux gaz étant sans doute un facteur important dans les actions catalytiques.

(1) *Bul. Soc. Encour.*, p. 79 (1920).

A part quelques exceptions que nous signalerons au fur et à mesure que l'occasion s'en présentera, nous avons fait porter nos mesures sur des disques de nickel qui provenaient d'une même planche métallique, afin que, leur composition ne variant pas de l'un à l'autre, les résultats numériques obtenus fussent bien comparables.

Nous n'avons pas pu, en effet, nous procurer du nickel très pur. Celui que nous avons employé était du nickel commercialement pur.

A l'analyse nous avons trouvé qu'il contenait : 1 % de cobalt, 0,45 % de fer, 0,15 % de silicium et des traces de manganèse. Une analyse spectrale nous a révélé en outre l'existence de traces de cuivre et de plomb ⁽¹⁾.

Notre premier projet a été de faire une étude expérimentale approfondie de l'influence de la pression du gaz, de l'épaisseur du métal et de sa température sur la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel.

Par la suite nous nous sommes demandé si la valeur de la diffusion ne pouvait pas être également influencée par d'autres causes en rapport avec la durée et la marche du chauffage, la structure du métal et les impuretés de l'hydrogène.

Nous exposons dans le présent chapitre les résultats de nos recherches sur ces différents points.

I. — INFLUENCE DE LA DURÉE ET DE LA MARCHE DU CHAUFFAGE

A) Durée du chauffage. — Nous avons cru remarquer, lors des mesures faites avec les premières lames étudiées, que la perméabilité du nickel à l'hydrogène, à une température déterminée, diminuait lentement avec le temps et n'atteignait une valeur constante qu'au bout de quelques jours. Nous avons pensé pouvoir attribuer cette diminution de la perméabilité à une cristallisation lente du métal dans l'hydrogène.

Après avoir perfectionné notre mode opératoire, nous nous sommes rendu compte que cette interprétation était erronée.

L'apparence de perméabilité plus grande les premiers jours du chauffage était due à la mise en liberté de gaz dissous dans le « porte-lames ». Nous avons reconnu ainsi qu'il fallait maintenir notre appareil en état de marche pendant au moins trois ou quatre jours, le « porte-lames » étant vers 400° C., pour que le dégagement gazeux fût régulier et que des mesures suivant notre premier mode opératoire eussent un sens.

(1) Les pourcentages indiqués pour le cobalt, le fer et le silicium sont les moyennes de deux analyses que nous avons faites sur deux prises d'essai de métal et dont les résultats ont été les suivants.

	1 ^{re} P.E.	2 ^e P.E.
Cobalt.....	0,95	1,04
Fer.....	0,43	0,46
Silicium.....	0,14	0,17

B) Marche du chauffage. — Une autre question se posait. Les variations de la perméabilité suivent-elles fidèlement les variations de la température? En d'autres termes, trouve-t-on à une température déterminée toujours la même valeur de la perméabilité, que cette température soit atteinte par valeurs croissantes ou par valeurs décroissantes?

Le tableau I pris parmi beaucoup d'autres nous permet de répondre affirmativement à la question. Il a été extrait de mesures faites avec une lame de nickel de 0,267 mm. d'épaisseur, avant la mise au point de notre régulateur de température.

Dans la première colonne figurent les températures de la lame au moment des mesures, dans la seconde les volumes d'hydrogène en centimètres-cubes qui ont traversé la lame en une heure; dans la troisième colonne nous avons porté le nombre d'heures écoulées à partir du moment de la première mesure, pris comme origine du temps. Lors de la première mesure l'appareil était en ordre de marche depuis plus d'une semaine, et l'état de régime était incontestablement établi.

TABLEAU I

Degrés centigrades	Volumes d'hydrogène	Nombre d'heures écoulées
391°	0,09 cm ³	0
409	0,11	42
389	0,093	46
389	0,093	48
391	0,09	70
411	0,113	89
421	0,129	114
384	0,08	122
414	0,126	146
423	0,133	161

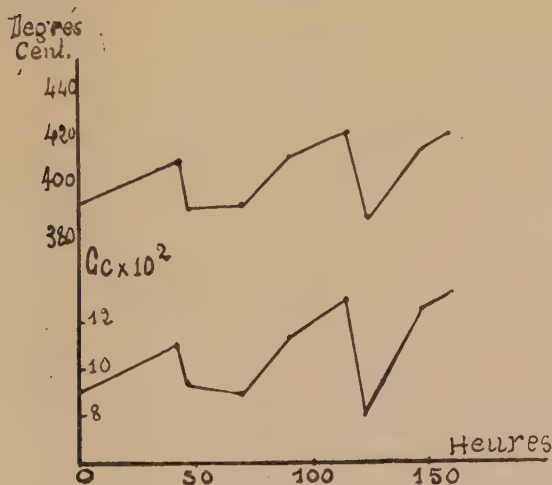


Fig. 5.

En haut : Variation de la température avec le temps.
En bas : Variation de la perméabilité avec le temps.

En marquant sur du papier quadrillé les points représentatifs des températures et des volumes gazeux de ce tableau en fonction du temps et en joignant ces points par des droites, nous avons obtenu les deux graphiques de la figure 5. On voit que les pentes des éléments de droites des deux graphiques se correspondent bien deux à deux. La concordance serait parfaite sans le petit écart de la soixante-dixième heure, dû vraisemblablement à une erreur dans la manœuvre de notre appareil.

Les variations de température qui figurent dans le tableau précédent sont faibles, n'ayant été provoquées que par les variations diurnes du voltage du secteur. C'est pourquoi nous avons tenu à vérifier nos conclusions en soumettant une autre lame à des variations voulues de température dans les deux sens, plus fortes que les précédentes, obtenues par modification de la valeur d'une résistance montée en série avec notre four.

La lame en question, après avoir été maintenue une semaine à 405° C., a été amenée successivement à 503°, 403° et 503° C. Les mesures faites à ces températures ont indiqué que cette lame laissait passer les volumes suivants d'hydrogène :

à 405° C	0,139 cm ³
a 503°	0,515 »
à 403°	0,136 »
à 503°	0,53 »

Aux erreurs d'expériences près nous avons retrouvé les mêmes valeurs aux mêmes températures.

Nous n'avons pas osé faire varier de plus de 100° C. la température de notre lame par valeurs décroissantes.

En effet, si l'étanchéité du joint de notre paroi diffusante était améliorée par une élévation de température, par suite du coefficient de dilatation du cuivre qui est plus grand que celui de l'acier, il était à craindre que l'effet contraire ne se produisit à la suite d'un fort abaissement de température ⁽¹⁾.

Autrefois, dans des essais analogues aux nôtres, Richardson, Nicol et Parnell ⁽²⁾ avaient constaté que la diffusion de l'hydrogène à travers le platine reprend les mêmes valeurs aux mêmes températures, que ces dernières soient atteintes par valeurs croissantes ou décroissantes. Leurs expériences ont été encore plus probantes que les nôtres, leur dispositif expérimental (paroi diffusante sous forme de tube dont les deux extrémités étaient soudées en deux points d'une canalisation de verre) leur ayant permis de ramener leur paroi diffusante de 1136° à 576° C.

Par contre d'après Holt ⁽³⁾ il n'en serait pas de même avec le système hydrogène-palladium, ce que cet auteur a essayé d'expliquer par l'existence du palladium sous deux états qu'il a appelés : « état actif » et « état non actif » (?).

⁽¹⁾ Cette crainte a été peut-être un peu excessive, puisque, par la suite, il est arrivé au moins une fois à notre appareil de tenir le vide après un fort abaissement de température (de 600° à la température ambiante), le refroidissement ayant été effectué lentement par une diminution progressive de l'intensité du courant de chauffage.

⁽²⁾ *Phil. Mag.* (6), 8, p. 1 (1904).

⁽³⁾ *Roy. Soc. of Lond.*, XCI, p. 148 (1914) et *Zeit. Phys. Chem.*, 82, p. 513 (1913).

II. — INFLUENCE DES VARIATIONS DE LA STRUCTURE DU MÉTAL

A) Examen d'une même lame. — La structure cristalline d'une même lame métallique variant, du moins entre certaines limites, d'un point à un autre de sa surface, il était logique d'admettre la possibilité d'une variation corrélative de sa perméabilité aux gaz. L'existence de cette variation ayant semblé confirmée par des essais préliminaires, nous avons voulu avoir une idée de son ordre de grandeur. Cette connaissance avait pour nous son importance. Il eut été, en effet, inutile de chercher à déterminer expérimentalement la loi de variation de la diffusion de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur du métal si la perméabilité de ce dernier avait dû varier d'une façon capricieuse entre de larges limites d'un point à un autre d'une même lame métallique.

Pour cela nous avons amené par laminage *sans recuit* une feuille de nickel à une épaisseur aussi uniforme que possible, voisine de 0,250 mm.

Dans la lame obtenue nous avons découpé des disques en différents endroits. Parmi ces disques, nous avons choisi ceux dont l'épaisseur était la plus uniforme (leur épaisseur avait été mesurée en 15 points différents au moyen d'un palmer au 1/1.000 de millimètre) ; et, les ayant placés successivement dans le « porte-lames », nous en avons déterminé la perméabilité vers 410° C.

Nous avons choisi cette température parce que nos premiers essais nous avaient montré que vers 400° C. la perméabilité d'une lame de nickel de cette épaisseur était mesurable avec notre appareil. D'autre part la prudence nous commandait de n'amener notre « porte-lames » à des températures élevées que le moins souvent possible, afin de ne pas le mettre rapidement hors d'usage, ce qui nous aurait obligé d'arrêter nos recherches.

Nous n'aurions d'ailleurs rien gagné à faire des mesures à des températures plus élevées. On s'en rendra compte en réfléchissant d'une part au fait que nous ne disposions pas de moyen satisfaisant de réglage de la température, lorsque nous avons fait la plupart des déterminations concernant l'objet du présent paragraphe, et d'autre part, à celui qu'une différence de quelques degrés entraîne vers 420°-430° une assez faible variation de la valeur de la diffusion pour une lame de 1/4 de millimètre, tandis qu'il n'en est plus de même aux températures supérieures à 500° C. (voir fig. 11 et 12).

Nos mesures ont toutes été faites au moins trois ou quatre jours après la mise en marche de l'appareil : l'état de régime était par conséquent établi.

Nous en donnons les résultats dans le tableau II.

Nous croyons pouvoir en conclure que la valeur de la perméabilité à l'hydrogène d'une lame de nickel varie bien d'un point à un autre de sa surface, mais pas dans de très fortes proportions : un écart de 15 à 20 % entre les valeurs extrêmes nous semble un grand maximum admissible.

TABLEAU II

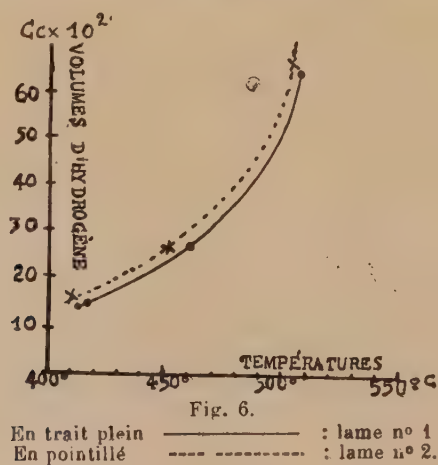
Nos d'ordre des disques	Epaisseurs des disques	Températures (degrés centigrades)	Volumes d'H. ayant traversé les parois diffusantes en 1 heure
1	0,259 mm.	435°	0,12 cm ³
2	0,256	420	0,11
3	0,256	425	0,13
4	0,256	408	0,12
5	0,258	410	0,10
6	0,26	409	0,03
7	0,259	408	0,11
8	0,250	409	0,13
9	0,250	409	0,13

Cette opinion est d'ailleurs confirmée par les résultats que nous avons obtenus ultérieurement en faisant des mesures avec deux disques de 0,160 mm. d'épaisseur, découpés comme les précédents dans une même lame de nickel. Ces résultats sont contenus dans le tableau III.

TABLEAU III

Nos d'ordre des disques	Température des parois diffusantes	Volumes d'H. (à 0° C sous 760 mm. Hg) ayant traversé les parois diffusantes en 1 heure
1	411° C	0,145 cm ³
	416	0,15
	419	0,27
	506	0,65
2	403	0,16
	449	0,26
	503	0,67

Au moyen des températures et volumes ci-dessus nous avons tracé les courbes de la figure 6.



D'après ces courbes, la différence des valeurs de la diffusion pour les deux disques, aux diverses températures, était de l'ordre de 10 à 12 %.

B) Examen de deux lames de provenances différentes. — Des résultats précédents nous devons rapprocher ceux obtenus avec deux disques d'épaisseurs voisines de 0,4 mm. découpés dans des lames de nickel pur du commerce, mais de provenances différentes.

Celle de ces lames dans laquelle a été découpé le disque de 0,402 mm. provenait de la même planche métallique que les disques mentionnés dans la première partie du présent paragraphe.

L'origine différente de l'autre lame a été nettement attestée par les proportions différentes d'impuretés que nous y avons trouvées à l'analyse (cobalt : 0,6 % ; fer : 0,38 % ; silicium : 0,08 % ; manganèse, cuivre, plomb : traces).

Les nombres que nous avons trouvés sont réunis dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Épaisseurs des disques (en mm.)	Températures des parois diffusantes (degrés centigrades)	Volumes d'H. ayant traversé les parois diffusantes en 1 heure (Cm ³ à 0°C/ s/760 mm.)
0,402 mm.	410° C	0,096 cm ³
	503	0,294
	555	0,55
0,410 mm.	497	0,067
	434	0,104
	503	0,28
	550	0,475

Au moyen de ces valeurs, nous avons tracé les courbes de la figure 7.

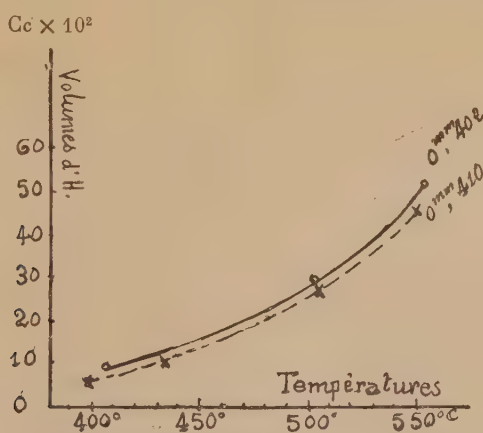


Fig. 7. — Perméabilité à l'hydrogène de deux lames d'épaisseurs voisines, mais de provenances différentes, en fonction de la température (Pression 760^m/m Hg.).

En trait plein — : lame de 0,402 mm.
En trait pointillé — : lame de 0,41 mm.

Ces courbes sont voisines l'une de l'autre. Celle qui correspond à la lame la plus épaisse est constamment au-dessous de l'autre.

Les valeurs des ordonnées qui correspondent à une même abscisse diffèrent encore assez peu l'une de l'autre (12 % environ). Les différences auraient été évidemment encore un peu moins fortes si les deux lames avaient eu exactement la même épaisseur.

C) Conclusion. — De ce qui précède on peut conclure que la *valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers des surfaces équivalentes de lames de nickel de même épaisseur varie avec la structure du métal, que ces lames soient de la même origine ou d'origines différentes. Toutefois cette variation, si la proportion des impuretés ne diffère pas trop d'une lame à l'autre, est relativement faible (15 à 20 p. % au grand maximum, nous semble-t-il).*

Par conséquent, elle ne saurait empêcher de faire une étude comparative de lames d'épaisseurs différentes.

D) Observation. — On concevra facilement, que si l'on veut que, dans des mesures analogues aux nôtres, les pourcentages ci-dessus ne soient pas dépassés, il faut, comme nous l'avons fait, éviter de soumettre les parois diffusantes à des traitements susceptibles d'en altérer la nature, si peu que ce soit.

Une altération même très superficielle peut, en effet, modifier la grandeur du phénomène dans une forte proportion.

Nous l'avons constaté en faisant des mesures avec quatre disques qui, recuits après découpage par les Etablissements Marret-Bonnin, portaient sur leurs faces des marques d'une légère oxydation.

Les valeurs de la diffusion trouvées avec ces lames ont été trois fois plus faibles environ que celles trouvées avec des disques de même épaisseur et de même provenance livrés non recuits.

La perméabilité de ces quatre lames a d'ailleurs repris sa valeur normale sous l'action de différentes causes imparfaitement définies, se ramenant apparemment à une variation brusque de la pression sur une des faces de la paroi diffusante.

Le même fait a été encore observé avec deux autres disques qui n'avaient pas été recuits avant de nous être livrés, mais qui ont subi sûrement une oxydation superficielle à la suite de rentrées d'air dans la chambre à gaz, consécutivement à une fausse manœuvre au moment du remplissage du réservoir dans un cas et à une rupture de robinet, en pleine série de mesures, dans l'autre cas.

Dans ce dernier cas, nous avons constaté, après réparation de l'appareil, une diminution lente de la perméabilité, qui a atteint sa valeur finale au bout de deux jours environ. Ayant alors ouvert le « porte-lames », nous avons observé que la face de la lame du côté de « la chambre à gaz » était recouverte d'une couche noireâtre que nous avons pris pour du nickel réduit.

III. — INFLUENCE DES IMPURETÉS DU GAZ

Nous avons dit précédemment que, dans nos présentes recherches, nous nous sommes servi d'hydrogène du commerce purifié par passage lent sur du cuivre-

chauffé au rouge et desséché dans de longs tubes à acide sulfurique, chlorure de calcium et acide phosphorique.

Nous avons voulu néanmoins avoir une idée de l'influence que pourrait avoir sur la perméabilité du nickel à l'hydrogène la présence éventuelle dans ce dernier de petites quantités de vapeur d'eau ou d'oxygène (impuretés habituelles de l'hydrogène de « l'Oxydrique Française »), au cas où la purification de notre gaz eût laissé quelquefois à désirer, malgré le soin que nous y apportions.

Nous avons même dirigé nos recherches de ce côté plus tôt que nous ne nous l'étions primitivement proposé, quand nous avons eu constaté, avec les deux premières lames livrées recuites par les Etablissements Marret-Bonnin ⁽¹⁾, les particularités auxquelles nous avons fait allusion à la fin du paragraphe précédent, nous demandant si la présence d'impuretés dans notre hydrogène n'y jouait pas un rôle important.

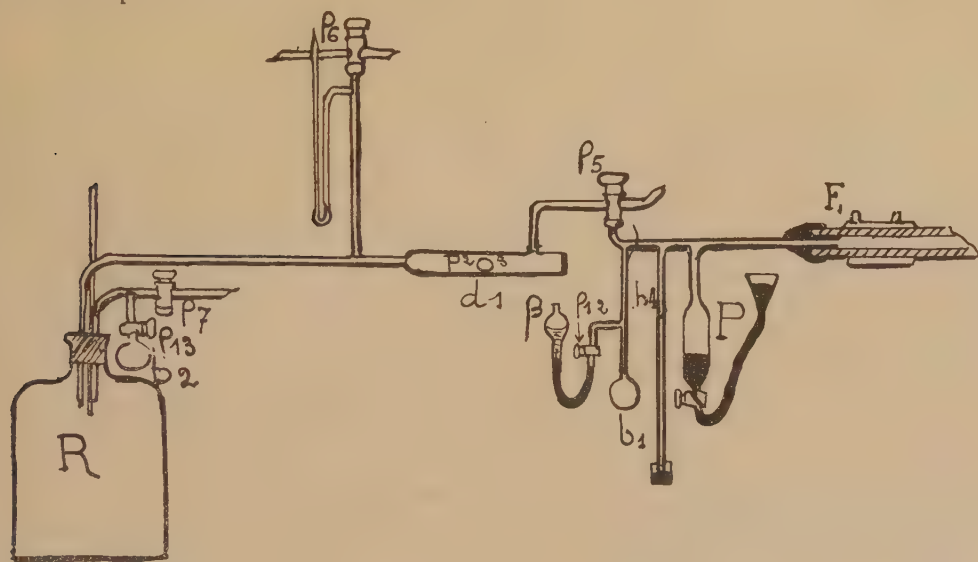


Fig. 8.

Pour effectuer cette partie de nos recherches nous avons soudé deux ballons de verre b_1 et b_2 de 100 cm³ environ en deux points de notre appareil, comme on le voit sur la figure 8.

Dans le ballons b_1 on pouvait introduire de l'eau bouillie contenue dans la boule de verre β .

Le ballon b_2 avait été rempli d'oxygène ⁽²⁾ avant sa mise en place.

Ce dispositif nous permettait de faire successivement avec une même lame des mesures de diffusion suivant notre deuxième mode opératoire :

1° avec de l'hydrogène purifié et desséché ;

⁽¹⁾ Voir page 30.

⁽²⁾ Cet oxygène avait été préparé avec de l'oxylithe.

2° avec une fraction du même hydrogène chargé de vapeur d'eau ;

3° avec une autre fraction du même hydrogène contenant environ 1 % d'oxygène.

Dans le deuxième cas, afin d'être sûr que notre hydrogène fût bien saturé d'humidité, nous faisons le vide dans la chambre à gaz, puis nous introduisons de l'eau en h_1 que nous chauffons légèrement. Nous n'y introduisons l'hydrogène en réserve en R qu'après avoir constaté un léger abaissement du mercure en h_4 et l'apparition de nombreuses gouttelettes entre p_5 et F_1 .

Pour le troisième cas le mélange hydrogène-oxygène était fait dans le réservoir R. On laissait le robinet p_{13} ouvert pendant vingt quatre heures, pour que les deux gaz eussent bien le temps de diffuser l'un dans l'autre. Dans l'intervalle, nous éliminions l'humidité de la chambre à gaz en y faisant un vide prolongé avec les trompes « Langmuir », un flacon à anhydride phosphorique ayant été intercalé sur leur canalisation.

Comme on pouvait craindre que l'oxygène de h_2 ne diffusât mal dans l'hydrogène de R dans les conditions ci-dessus, nous avons fait, par la suite, le mélange hydrogène-oxygène dans la chambre à gaz même. Pour cela, après y avoir fait le vide, nous y laissions entrer par la canalisation des trompes « Langmuir » une faible quantité d'air, que l'abaissement du mercure en h_4 permettait d'apprécier, puis immédiatement après nous y laissions pénétrer l'hydrogène de R.

Nous avons fait un bon nombre d'essais dans les conditions ci-dessus, en particulier avec trois des disques dont il a été question à la fin du paragraphe précédent ⁽¹⁾. Jamais nous n'avons trouvé de différence dans la valeur de la diffusion, quel qu'en fût l'ordre de grandeur, et que l'hydrogène fût purifié et desséché, ou humide, ou souillé par un faible pourcentage d'oxygène.

En d'autres termes, nous devons conclure de nos expériences que *la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel n'est pas modifiée par la présence d'humidité ou de petites quantités d'oxygène (de l'ordre de 1 %)*.

Holt ⁽²⁾ avait trouvé autrefois que la perméabilité du palladium à l'hydrogène était la même, que l'hydrogène fût sec ou humide.

Malgré les conclusions ci-dessus, nous avons toujours continué à purifier et à dessécher l'hydrogène destiné à nos expériences.

⁽¹⁾ Dans la partie intitulée : OBSERVATION.

⁽²⁾ Roy. Soc. of Lond., XCI, p. 148 (1914).

CHAPITRE III

PERMEABILITE DU NICKEL A L'HYDROGÈNE (Suite) FACTEURS PRINCIPAUX

Dans le présent chapitre nous exposons les résultats de nos recherches sur l'influence de la pression du gaz, de la température et de l'épaisseur du métal.

Dorénavant nos résultats numériques seront rapportés à des surfaces diffusantes de 1 centimètre carré et nous les désignerons sous le nom de « débits ».

L'unité de diffusion adoptée par nous et que nous avons appelée « DÉBIT » exprime donc le nombre de centimètres cubes de gaz mesurés à 0° C. sous la pression de 760 millimètres de Hg, qui traverse en une heure une surface d'un centimètre carré.

I. — INFLUENCE DE LA PRESSION DE L'HYDROGÈNE

Nous avons étudié l'influence de la pression du gaz successivement avec nos deux modes opératoires. Pour cela nous avons fait des mesures de diffusion à travers un certain nombre de lames de différentes épaisseurs en maintenant la température aussi constante que possible pendant chaque série de mesures.

1. — Résultats numériques des mesures

A) Premier mode opératoire. — Les tableaux V et VI contiennent les résultats de nos essais faits avec deux lames de nickel, en recueillant sur la cuve de la trompe à chute, l'hydrogène qui les avait traversées.

Ces mesures ont été faites au début de notre travail, à une époque où nous cherchions simplement à nous faire une idée de l'ordre de grandeur du phénomène et de la forme de la loi de variation de la perméabilité du nickel à l'hydrogène en fonction de la pression et de la température.

Aussi n'avons-nous pas apporté beaucoup de soin dans le choix des deux disques qui nous ont servi.

Ces disques, en effet, ont été découpés dans deux lames de nickel quelconques, sur la composition desquelles nous n'avons aucune indication, et leurs épaisseurs n'ont été déterminées que très grossièrement. C'est pourquoi il ne faut pas chercher à relier les « débits » qui figurent aux tableaux suivants aux épaisseurs indiquées.

Comme nous ne disposions pas encore de régulateur de température, cette dernière a un peu varié au cours de nos séries de mesures avec chacune de nos deux lames (la variation a atteint une vingtaine de degrés C. au cours de nos essais avec la première lame). C'est pourquoi nous avons crû devoir indiquer dans l'une des colonnes des tableaux V et VI les valeurs moyennes de la température (appréciées au moyen du millivoltmètre-enregistreur à la façon expliquée au chapitre I) pendant la durée de chacune de nos mesures.

TABLEAU V

Épaisseur approximative de la lame : 0,3 mm. — Température moyenne : 584° C.

Températures (Deg. Cent.)	Pressions de l'hydrogène (en mm. de Hg)	Volumes d'hydrogène recueillis aux pressions et températures du moment (en cm ³)	Temps mis à recueillir les volumes gazeux ci-contre	Volumes d'hydrogène à 0° et s/760 mm. ayant traversé la lame en 1 heure (en cm ³)	Débits
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
584° C	775	»	»	»	1,52 cm ³
584	513	13,9 cm ³	12 ^h , 23'	1,02 cm ³	1,37
580	326	2,74	3 ^h , 27'	0,73	0,99
580	195	2,04	3 ^h , 9'	0,575	0,78
598	97	1,65	3 ^h	0,516	0,70
592	48	0,86	2 ^h , 14'	0,358	0,485
593	23,7	1,47	6 ^h , 37'	0,209	0,284
578	11	0,83	7 ^h , 44'	0,108	0,146

TABLEAU VI

Épaisseur approximative de la lame 0,4 mm. — Température moyenne 598° C.

(Les colonnes (1) à (6) ont la même signification que dans le tableau V.)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
598° C	773 mm.	»	»	»	0,77 cm ³
597	381,5	3,45 cm ³	7 ^h , 9'	0,454 cm ³	0,616
600	194	0,64	2 ^h	0,305	0,413
592	96,2	0,68	2 ^h , 39'	0,243	0,316
600	46	0,52	2 ^h , 43'	0,161	0,218
604	25,5	0,79	6 ^h , 8'	0,124	0,168

Les débits correspondant aux pressions de 775 millimètres (tabl. V) et de 773 millimètres (tabl. VI) n'ont pas été mesurés directement, mais ont été relevés sur les courbes représentant la variation de la perméabilité des lames en fonction de la température (Voir fig. 11).

B) Deuxième mode opératoire. — Nous avons étudié l'influence de la variation de la pression, suivant le deuxième mode opératoire, avec trois lames. Ces lames étaient en nickel pur du commerce ⁽¹⁾ et provenaient d'un même lingot. Leurs épaisseurs avaient été mesurées avec soin.

Pendant la durée de chacune des séries de mesures faites avec ces lames nous n'avons pas constaté, au millivolumètre, de variation de température de plus d'un degré C, grâce à notre régulateur de température.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans les tableaux VII, VIII et IX ainsi que les différents éléments qui nous ont servi à les calculer.

TABLEAU VII

Epaisseur de la lame : 0,160 mm. — Température de la lame : 517° C.
Température ambiante 13° C.

$$\text{Volume de la chambre de diffusion : } V = \frac{H - n}{n} \cdot 196 = \frac{755 - 145}{145} \cdot 196 = 825 \text{ cm}^3.$$

Pressions de passage en mm. de Hg	Durée des mesures en minutes	Augmentation de la pression dans la chambre de diffusion pendant les temps ci-contre (mm. de Hg)	Volums d'hydrogène ayant traversé la lame en une heure (mesurés sous 760 mm. de Hg)		Débits
			A la température du laboratoire	A 0° C	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
27,5 mm.	20'	0,0275 mm.	0,09 cm ³	0,085 cm ³	0,146 cm ³
53	20'	0,0445	0,145	0,137	0,185
98,7	12'	0,048	0,228	0,216	0,292
162	12'	0,056	0,304	0,288	0,386
469	9'	0,0885	0,64	0,607	0,822
760	6'	0,075	0,87	0,825	1,115

TABLEAU VIII

Epaisseur de la lame : 0,310 mm. — Température de la lame : 520° C.
Température du laboratoire : 15° C

$$\text{Volume de la chambre de diffusion : } V = \frac{(760 - 143)}{143} \cdot 196 = 823 \text{ cm}^3.$$

(Les colonnes (1) à (6) ont la même signification que dans le tableau VII).

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
26 mm.	6'	0,008 mm.	0,086 cm ³	0,081 cm ³	0,11 cm ³
83	6	0,016	0,173	0,163	0,209
129	6	0,0195	0,21	0,190	0,256
322	12	0,0365	0,20	0,189	0,256
770	12	0,057	0,31	0,293	0,396
	6	0,0435	0,47	0,444	0,6

(1) Voir leur composition page 24.

TABLEAU IX

Épaisseur de la lame : 0,620 mm. — Température de la lame : 519° C.

Température ambiante : 15° C.

Volume de la chambre de diffusion : $V = \frac{(760 - 145)}{145} \cdot 196 = 831 \text{ cm}^3$.

(Les colonnes (1) à (6) ont la même signification que dans le tableau VII).

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
35,4 mm.	20'	0,012 mm.	0,04 cm ³	0,038 cm ³	0,051 cm ³
73,5	20	0,019	0,062	0,0586	0,079
154	20	0,036	0,118	0,111	0,15
290	10	0,024	0,167	0,152	0,2
468	20	0,0475	0,156	0,148	0,29
738	10	0,0345	0,226	0,2135	0,362
	10	0,0405	0,265	0,250	

2. — Représentation graphique et interprétation des résultats

La représentation graphique des résultats précédents nous a donné les courbes des figures 9 et 10.

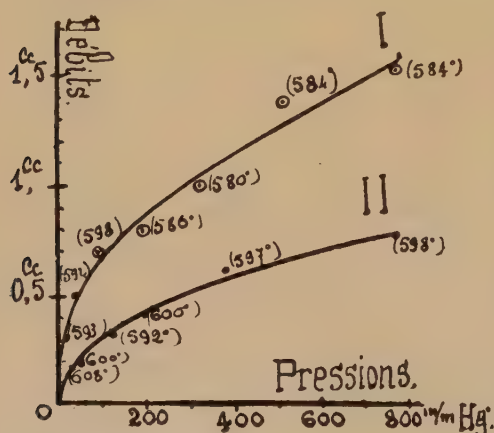


Fig. 9. — Variation de la perméabilité du nickel à l'hydrogène en fonction de la pression.

(Premier mode opératoire)

Courbe I : lame de 0,3 mm. environ.

Courbe II : lame de 0,4 mm. environ.

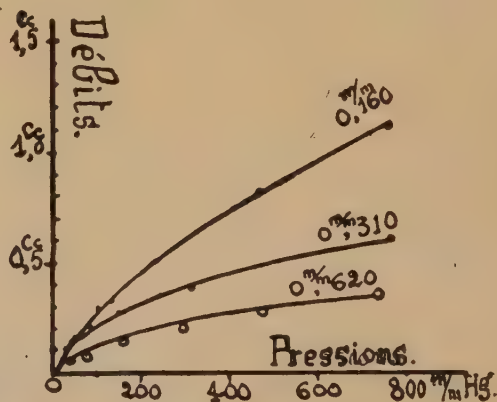
Températures moyennes $\left\{ \begin{array}{l} 584^\circ \text{ Courbe I} \\ 598^\circ \text{ Courbe II} \end{array} \right.$ 

Fig. 10. — Variation de la perméabilité du nickel à l'hydrogène en fonction de la pression.

(Deuxième mode opératoire)

Les courbes de la figure 9 concernent les lames qui ont servi à nos déterminations suivant le premier mode opératoire. A côté de chacun des points représentatifs des valeurs du débit nous avons inscrit la température moyenne à laquelle

a été recueilli le volume gazeux correspondant, pour la raison signalée précédemment que la température a un peu varié au cours des séries de mesures faites avec les deux lames.

Les courbes de deux figures 9 et 10 ont bien l'allure parabolique ⁽¹⁾. A les voir on devine que la valeur du « débit » doit être proportionnelle à la racine carrée de la diffusion.

On en aurait une confirmation en traçant les courbes $\log d = f(\log p)$ d'après les données des tableaux correspondants ⁽²⁾.

Cela ressort encore mieux des figures 9 bis et 10 bis, où nous avons porté en ordonnées les débits et en abscises les racines carrées des pressions figurant aux tableaux V à IX. On voit que les points représentatifs de la valeur des débits déduits de nos mesures se placent assez bien le long de droites qui convergent vers l'abscise $\sqrt{p} = 0$.

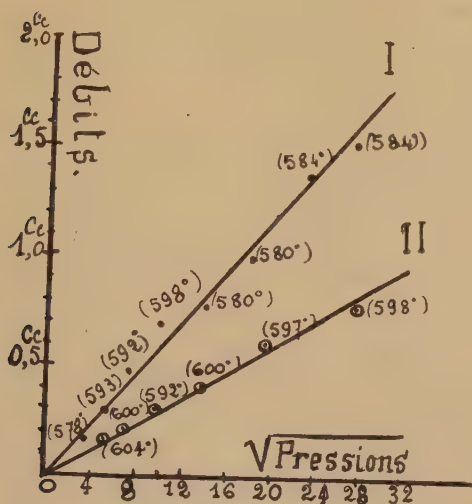


Fig. 9 bis. — Variation de la perméabilité du nickel en fonction de la racine carrée de la pression.

(Premier mode opératoire)

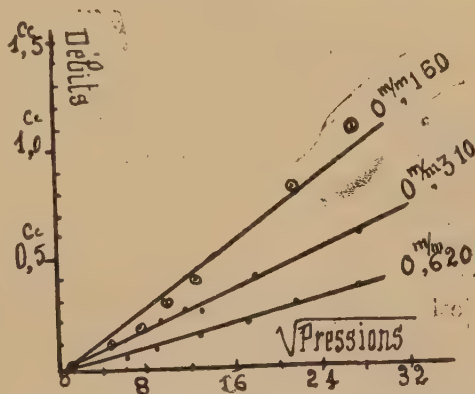


Fig. 10 bis. — Variation de la perméabilité du nickel en fonction de la racine carrée de la pression.

(Deuxième mode opératoire)

Par conséquent on peut admettre que la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel est proportionnelle à la racine carrée de la pression.

$$d = c\sqrt{p}$$

(c = constante fonction de la température et de l'épaisseur).

⁽¹⁾ Nous rappelons au sujet des courbes de la figure 9 ce que nous avons dit un peu plus haut sur la nature et l'épaisseur des lames correspondantes.

⁽²⁾ Voir C. R., 177, p. 116 (1923).

3. — *Cas où l'hydrogène est mélangé à un autre gaz à faible pouvoir diffusant*

Les essais précédents ont été faits en introduisant dans la chambre à gaz de l'hydrogène sous différentes pressions, à l'exclusion de tout autre gaz.

Nous nous sommes demandé si les résultats des mesures auraient été les mêmes dans les différents cas, comme cela paraît d'ailleurs probable *a priori* en vertu des propriétés des mélanges gazeux, si on avait mélangé à l'hydrogène, sans modifier sa pression propre, des quantités importantes d'un autre gaz à pouvoir diffusant négligeable.

Pour nous en faire une idée, avant d'arrêter le courant de chauffage de notre four, après une série de mesures de diffusion avec une lame de 0,250 mm. et de l'hydrogène purifié sous la pression de 760 mm. (mesures dont les résultats sont donnés dans le tableau XVIII), nous avons mélangé dans le flacon F (fig. 2), de l'azote, purifié sur du cuivre au rouge et soigneusement desséché, à une petite quantité de l'hydrogène qui restait dans le réservoir R ⁽¹⁾.

La pression gazeuse totale en F était, après confection du mélange, de 625 mm. de Hg, la pression partielle de l'hydrogène étant de 165 mm. seulement.

Par une manœuvre convenable des robinets ρ_5 et ρ_6 (fig. 2) une partie du mélange ci-dessus a été introduite dans la « chambre de diffusion », où, par le jeu du régulateur de pression P, nous l'avons amenée à la pression totale de 760 millimètres.

Puis nous avons déterminé la valeur de la diffusion par deux mesures successives.

Ayant ensuite réduit à 490 millimètres la pression totale du mélange gazeux de la « chambre de diffusion », nous avons déterminé la valeur de la diffusion sous cette nouvelle pression totale, en faisant encore deux mesures successives.

Enfin, ayant fait le vide dans la « chambre de diffusion », nous avons rempli cette dernière avec du même azote qui avait été mélangé à l'hydrogène et nous avons encore fait deux déterminations de diffusion pour nous assurer que notre paroi diffusante était sensiblement imperméable à l'azote à la température de nos expériences.

Les débits trouvés dans les trois cas précédents et aussi celui trouvé avec de l'hydrogène seulement sous 760 millimètres dans la « chambre à gaz » se trouvent dans la quatrième colonne du tableau X, la première colonne de ce tableau contenant les valeurs de la pression totale gazeuse à l'intérieur de la « chambre à gaz »

⁽¹⁾ Pour préparer le mélange Az-H, nous avons d'abord introduit de l'hydrogène du réservoir R en F sous la pression de 165 millimètres. Puis nous avons fait le vide en R et dans la chambre à gaz ; après quoi nous avons rempli le réservoir R avec de l'azote purifié et desséché. — Le réservoir R étant plein d'azote sous une pression voisine de 760 millimètres, nous l'avons fait communiquer avec F juste le temps de permettre aux pressions de s'égaliser.

Grâce à ce processus, l'hydrogène et l'azote de nos mélanges gazeux étaient rigoureusement les mêmes que ceux qui avaient servi à nos première et quatrième mesures du tableau X.

au moment des mesures et les deuxième et troisième colonnes les valeurs des pressions partielles correspondantes de l'azote et de l'hydrogène.

Pendant toute la durée des opérations ci-dessus la température de la paroi diffusante a été maintenue à 504° C à 2 degrés près.

TABLEAU X

Perméabilité du nickel à l'hydrogène
Influence de la pression de l'hydrogène quand ce gaz est mélangé d'azote.
Température : 504° C.

Pressions totales des mélanges gazeux (mm. Hg)	Pressions partielles		Débits trouvés expérimentalement
	de l'hydrogène (mm. Hg)	de l'azote (mm. Hg)	
(1)	(2)	(3)	(4)
760 mm.	760 mm.	0	0,58 cm ³
760	200	560 mm.	1 ^{re} mesure 0,284 } moyenne : 2 ^e mesure 0,295 } 0,29 cm ³
190	50	140	1 ^{re} mesure 0,128 } moyenne : 2 ^e mesure 0,121 } 0,125
760	0	760	0,006 cm ³

Les valeurs du débit expérimentalement trouvées avec les pressions partielles d'hydrogène de 200 millimètres et 50 millimètres de mercure sont voisines, la première surtout, de celles (0,296 cm³ et 0,145 cm³) que la loi de la racine carrée fait prévoir en partant du débit de 0,58 cm³ trouvé avec de l'hydrogène sous 760 millimètres dans la « chambre à gaz ».

Par conséquent, les expériences précédentes nous montrent bien que pratiquement l'hydrogène mélangé à un gaz sans action sur lui traverse le nickel proportionnellement à la racine carrée de sa propre pression, comme s'il était seul.

Cette loi a sans doute un caractère plus général, et s'étend vraisemblablement à tous les métaux et à tous les constituants des mélanges gazeux. C'est en l'admettant par hypothèse que G. Johnson et P. Larose ont étudié l'influence de la pression de l'oxygène sur la diffusion de ce gaz à travers l'argent, ainsi que nous l'avons vu dans l'Introduction (Voir p. 7).

II. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Pour étudier l'influence de la température, nous avons fait des mesures de diffusion, au voisinage de la pression atmosphérique, avec différentes lames de nickel, suivant nos deux modes opératoires, comme pour l'étude de l'influence de la pression.

Nous ne sommes pas descendu au-dessous de 350° C. Au-dessous de cette température, en effet, la perméabilité du nickel à l'hydrogène est relativement faible et la surface de nos parois diffusantes était trop petite pour permettre de faire

des mesures suffisamment précises. D'autre part, nous n'avons dépassé qu'exceptionnellement la température de 650° C dans la crainte de mettre notre « porte-lames » hors d'usage avant la fin de nos recherches.

1. — Résultats numériques

A) **Premier mode opératoire.** — Les lames qui nous ont servi pour étudier l'influence de la température ont été celles-là mêmes avec lesquelles nous avons fait des mesures suivant le même mode opératoire pour l'étude de l'influence de la pression.

C'est pourquoi nous rappelons ce que nous avons dit au paragraphe précédent au sujet de la nature de leur composition et sur la façon dont nous avons déterminé leur épaisseur : par conséquent il ne faut pas chercher dans les résultats qui suivent des renseignements utiles concernant l'influence de l'épaisseur du métal.

Les résultats de nos mesures sont contenus dans les tableaux XI et XII.

TABLEAU XI
Lame I (épaisseur approximative 0,3 mm.)

Pression de H dans le réservoir R (mm. Hg)	Tempéra- tures de la lame (Degrés C)	Volumes d'hydrogène recueillis (en cm ³)	Conditions dans lesquelles les volumes ci-contre ont été mesurés		Temps mis à recueillir les volumes de la colonne (3)	Volumes d'hydrogène ayant traversé la lame en une heure et mesurés		Débits
			Tempéra- tures ambiantes (Degrés C)	Pressions atmos- phériques (en mm Hg)		aux tempé- ratures et pressions des colonnes (4) et (5) cm ³	à 0° C et sous 760 mm. Hg (cm ³)	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
780 mm.	458° C	3,05 cm ³	16° C	761 mm.	14 ^h	0,217 cm ³	0,205 cm ³	0,278 cm ³
778	475	3,65	19	763	14	0,26	0,246	0,335
774	514	3,5	17	757	6,30'	0,529	0,495	0,672
774	567	5,13	18	765	5, 7	1	0,948	1,285
770	580	1,8	18	765	1,37	1,113	1,054	1,43
771	598	2,8	19	762	2	1,40	1,31	1,78

TABLEAU XII
Lame II (épaisseur approximative 0,4 mm.)

(Les colonnes (1) à (9) ont la même signification que dans le tableau XI).

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
773 mm	370° C	0,29 cm ³	23° C	760 mm.	7 ^h 30'	0,039 cm ³	0,036 cm ³	0,0483 m ³
771	410	0,96	20	761	14,10	0,0673	0,063	0,0855
770,5	427	0,82	20	751	9,30	0,0863	0,794	0,107
772	458	1,22	15,5	755	9,22	0,132	0,124	0,168
772	480	2,17	14	750,5	14,33	0,15	0,141	0,191
773	545	1,18	13	754	3,18	0,357	0,338	0,458
773	625	1,86	13	755	2,20	0,8	0,758	1,03
772	648	5,80	13	757,5	6,23	0,91	0,866	1,17
773,5	693	1,51	13	753	1	1,51	1,43	1,95

B) **Deuxième mode opératoire.** — Les disques qui nous ont servi pour faire des mesures suivant le 2^e mode opératoire étaient en nickel pur du commerce. Leur épaisseur avait été déterminée avec soin. Nous donnons, dans les tableaux suivants, les résultats de nos mesures et les divers éléments qui nous ont permis de les calculer.

Nos recherches sur l'influence de la température ont été faites avec quatre lames (de 0,160 mm., 0,310 mm., 0,410 mm. et 0,620 mm. d'épaisseur). Nous avons cru bon de mentionner ici également les résultats obtenus avec d'autres lames avec lesquelles nous avons fait des déterminations moins nombreuses entre des températures plus rapprochées dans le but principal de rechercher l'influence de l'épaisseur du métal. Ces résultats, comme on va le voir, concordent bien avec ceux des premières lames.

Tous les disques qui ont servi à faire les mesures consignées dans les tableaux suivants provenaient d'une même planche de métal amenée par des laminages successifs aux épaisseurs voulues, sans recuit intermédiaire, sauf celles de 0,410 mm. et de 1,99 mm. qui provenaient d'une autre origine ⁽¹⁾.

Les disques, après découpage, n'avaient subi aucun traitement thermique avant leur mise en place dans le porte-lames.

TABLEAU XIII

Épaisseur de la lame : 0,160 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 825 cm³.

Température de la lame (Degrés C.)	Pressions de passage de l'hydrogène (mm. Hg)	Durées des mesures (minutes)	Accroissements de la pression dans la chambre de diffusion pendant les temps ci-contre (mm. de Hg)	Température ambiante au moment des mesures (Degrés C.)	Débils sous la pression de passage de 760 mm.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
345°C	770 mm.	30'	0,030 mm.	15°C	0,083 cm ³
408	770	30	0,078	16	0,217
449	770	15	0,061	13	0,342
503	765	6	0,063	16	0,867
515	760	6	0,071	14	0,99
517	760	6	0,076	13	1,06
523	765	6	0,0915	15	1,27
555	765	3	0,059	14	1,65
569	758	3	0,073	13	2,04

(1) Voir la nature et les proportions des impuretés trouvées à l'analyse, p. 29 pour les lames de 0,410 mm. et 1,99 mm. et page 24 pour les autres.

TABLEAU XIV

Épaisseur de la lame : 0,310 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 820 cm³

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
346° C	780 mm.	30'	0,027 mm.	14° C	0,074 cm ³
370	770	31	0,036	14	0,099
385	770	30	0,0415	16	0,113
408	770	30	0,059	15	0,163
464	770	15	0,056	17	0,306
503	770	30	0,1055	17	0,485
509	770	10	0,058	15	0,54
509	770	10	0,065	15	0,625
525	770	6	0,045	13	0,895
555	765	6	0,069	16	2,07
642	765	3	0,078	16	

TABLEAU XV

Épaisseur de la lame : 0,410 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 846 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
397° C	769 mm.	20'	0,019 mm.	13° C	0,086 cm ³
	769	30	0,031	13	
	765	20	0,0325	17	
434	765	30	0,049	17	0,139
503	769	15	0,067	17	0,375
550	775	6	0,0455	15	0,64
	775	10	0,077	15	
	775	6	0,062	13	
568	775	6	0,061	13	0,88
623	770	5	0,078	14	1,33

TABLEAU XVI

Épaisseur de la lame : 0,620 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 831 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
391° C	749 mm.	30'	0,027 mm.	13° C	0,077 cm ³
408	747	30	0,035	17	0,1
458	744	30	0,065	17	0,18
497	747	10	0,032	15	0,27
504	744	10	0,0345	14	0,294
519	738	10	0,04	15	0,34
534	738	10	0,0455	13	0,393
555	755	10	0,0335	15	0,48
	750	3	0,0185	15	
560	750	6	0,037	15	0,52
564	750	6	0,039	15	0,555
615	750	3	0,030	14	0,85

TABLEAU XVII

Epaisseur de la lame : 0,402 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 820 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
408° C	770 mm.	30'	0,046 mm.	15° C	0,127 cm ³
410	770	30	0,047	15	0,14
413	770	30	0,0485	13	0,135
503	770	10	0,048	16	0,395
555	770	5	0,045	15	0,72
	770	10	0,090	15	

TABLEAU XVIII

Epaisseur de la lame : 0,250 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 850 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
408° C	770 mm.	30'	0,062 mm.	17° C	0,177 cm ³
410	765	30	0,066	13	0,187
413	755	30	0,065	15	0,19
415	770	30	0,069	15	0,196
503	770	5	0,034	13	0,58
509	770	10	0,0665	13	
	770	10	0,074	16	0,636

TABLEAU XIX

Epaisseur de la lame : 0,520 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 820 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
405° C	770 mm	30'	0,0275 mm.	13° C	0,075 cm ³
408	770	30	0,031	13	0,091
503	770	5	0,0185	17	0,3
	770	10	0,0345	17	
510	770	10	0,041	17	0,334

TABLEAU XX

Epaisseur de la lame : 0,998 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 820 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
408° C	770 mm.	30'	0,0165 mm.	16° C	0,047 cm ³
501	770	15	0,031	15	0,17
503	770	15	0,0315	15	0,175
555	770	10	0,0355	15	0,293

TABLEAU XXI

Epaisseur de la lame : 1,99 mm. — Volume de la chambre de diffusion : 828 cm³.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
446°C	765 mm.	30'	0,014 mm.	13°C	0,0385 cm ³
503	765	31	0,031	13	0,085
555	760	10	0,017	15	0,148

Dans les tableaux XIV à XXI, les colonnes (1) à (6) ont la même signification que dans le tableau XIII.

2. — Représentation graphique et interprétation des résultats

Nous avons représenté graphiquement, au moyen des données des tableaux XI à XVI, la variation de la diffusion en fonction de la température, d'une part (fig. 11)

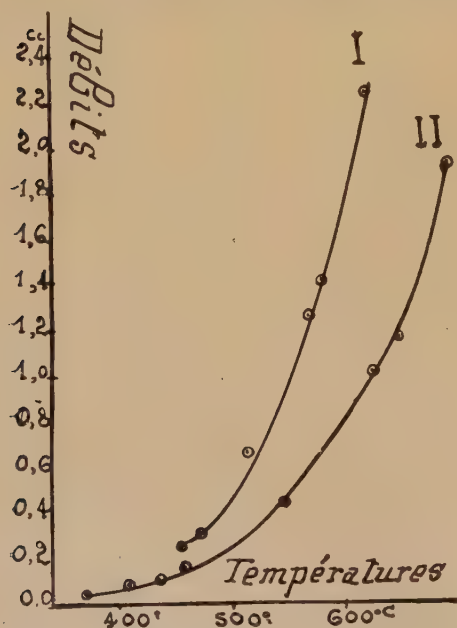


Fig. 11. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène, en fonction de la température.

Premier mode opératoire :

Courbe I : lame de 0,3 mm. environ.

Courbe II : lame de 0,4 mm. environ.

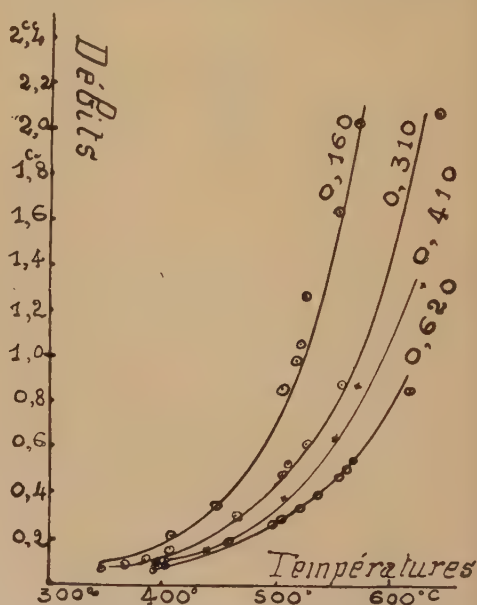


Fig. 12. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène en fonction de la température.

Deuxième mode opératoire :

pour les deux lames étudiées en recueillant l'hydrogène à la trompe à chute, et d'autre part (fig. 12) pour les lames de 0,160^{mm}, 0,310^{mm}, 0,410^{mm} et 0,620^{mm} étudiées suivant notre deuxième mode opératoire.

L'examen des courbes obtenues montre que la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel augmente d'abord lentement avec la température, puis de plus en plus rapidement.

C'est que ces courbes ont toutes une allure exponentielle.

Dé fait, si l'on représente à l'aide des données des tableaux XI à XXI, la variation du logarithme du débit en fonction de la température pour les différentes lames étudiées, on constate que les points représentatifs concernant une même lame s'alignent, aux erreurs d'expériences près, le long d'une droite.

Par conséquent, on peut admettre que, au moins entre 350° et 700° C, limites extrêmes atteintes dans nos expériences, la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel est sensiblement une fonction exponentielle de la température, comme nous l'avions énoncé lors de la publication de nos premiers résultats ⁽¹⁾, de la forme :

$$d = Ka^{\alpha t}$$

formule où α représente un nombre quelconque et K et α des constantes.

Les droites ainsi obtenues sont représentées sur les figures 11 bis, 12 bis et 12 ter, celles de la figure 11 bis concernant les lames étudiées suivant notre premier mode opératoire.

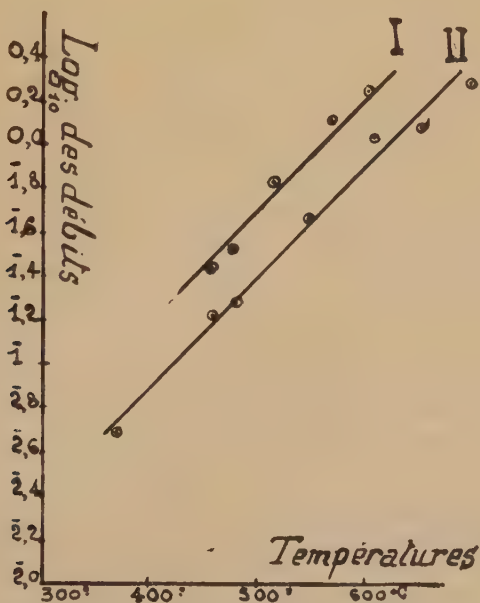


Fig. 11 bis. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène.
Variation du logarithme du débit en fonction de la température.
(Premier mode opératoire).

Comme les températures et les débits ont été représentés à la même échelle sur les axes de coordonnées des trois figures, il est facile de voir que si toutes les

⁽¹⁾ C. R., 177,116, 1923.

droites avaient été tracées sur une même figure, elles auraient été parallèles entre elles à l'exception de deux, celles qui concernent les lames de 0,160 mm. et 0,410 mm., qui auraient été légèrement inclinées par rapport aux autres (de 3 à 4°).

C'est pour ne pas avoir de figure trop surchargée que nous avons représenté à part ces deux dernières droites : celle qui correspond à la lame de 0,410 mm. aurait en effet inévitablement coupé les droites voisines.

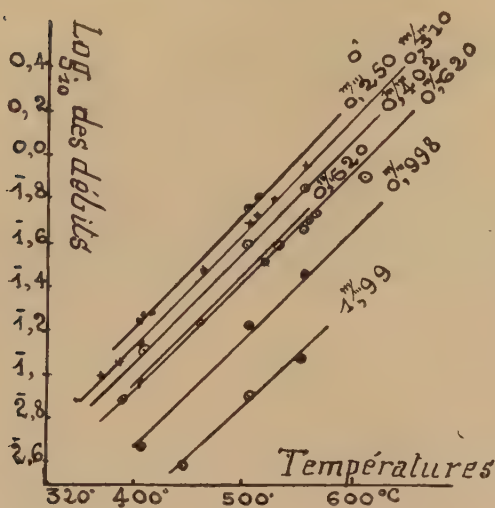


Fig. 12 bis. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène. Variation du logarithme du débit en fonction de la température.
(Deuxième mode opératoire).

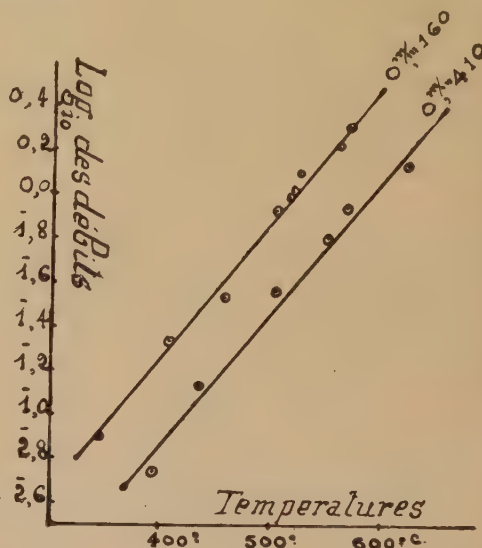


Fig. 12 ter. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène. Variation du logarithme du débit en fonction de la température. Lames de 0,16 mm. et 0,41 mm.
(Deuxième mode opératoire).

Il nous a paru intéressant de rapprocher les résultats de nos recherches sur l'influence de la température sur la perméabilité du nickel à l'hydrogène de ceux obtenus sur le même sujet par G. Demining et B. Clifford Henricks et qui ont été publiés ⁽¹⁾ environ six mois après notre première communication.

Ces auteurs ayant mesuré la diffusion de l'hydrogène à travers une lame de nickel de 0,653 mm d'épaisseur à différentes températures comprises entre 400° et 750° C, et sous la pression de 760 millimètres, ont constaté que la courbe déterminée par leurs résultats avait le même aspect général que celles obtenues par Schmidt ⁽²⁾ avec le palladium, par Richardson ⁽³⁾ avec le platine et Edwards et Pickering ⁽⁴⁾ avec le caoutchouc, mais ils n'en ont pas cherché une expression mathématique.

⁽¹⁾ G. DEMINING et B. CLIFFORD HENRICKS. — *Jour. Am. Soc.*, **45**, p. 2857 (déc. 1923).

⁽²⁾ SCHMIDT. — *Ann. Phys. Chem.* (IV) **13**, 767 (1904).

⁽³⁾ RICHARDSON, NICOL et PARNELL. — *Phil. Mag.* (6), **8**, 1 (1904).

⁽⁴⁾ EDWARD et PICKERING. — *Bur. Stand. Sc. Paper*, 387, 346 (1920).

Pour comparer leurs résultats (exprimés en mmgr.-heure-cm²) aux nôtres, nous les avons d'abord traduits en « débits » et nous avons tracé sur une même figure, d'une part la courbe représentant la variation du débit en fonction de la température d'après leurs mesures avec leur lame de 0,653 mm. d'épaisseur et celle représentant la même variation d'après nos propres mesures pour notre lame de 0,62 mm. (épaisseur voisine de celle de la lame des auteurs ci-dessus).

Ces courbes sont reproduites sur la figure 13.

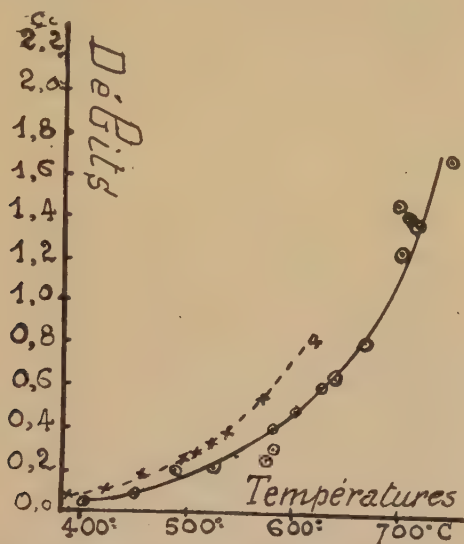


Fig. 13. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène
Influence de la température

Comparaison des résultats obtenus par G. Demining et B. Clifford et par nous.

En trait plein : Courbe tracée à l'aide des résultats de G. Demining et B. Clifford (lame de 0,653 mm.).

En pointillé : Courbe représentant, d'après nos mesures, la variation du débit en fonction de la température pour une lame de 0,62 mm. d'épaisseur.

On voit que les deux courbes de la figure 13 sont relativement assez rapprochées l'une de l'autre. Elles l'auraient été encore davantage si les deux lames avaient eu la même épaisseur.

Leur décalage mutuel n'a rien d'excessif. On le trouvera même relativement faible, si l'on songe aux erreurs possibles dans ces sortes de mesures, à la différence probable du degré de pureté du métal des deux lames qui ont servi aux mesures et au fait que la valeur de la diffusion peut varier dans des proportions sensibles d'un point à un autre d'une même lame par suite vraisemblablement de différences de structure du métal comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

Ce qui nous a paru particulièrement intéressant dans les résultats de Demining et Clifford c'est le fait que les points représentatifs des logarithmes des « débits », déduits de leurs mesures, en fonction de la température, se répartissent sensiblement sur une droite dont l'inclinaison (45°) sur les axes de coordonnées est pré-

oisément la même que celle des droites des figures 11 *bis* et 12 *bis* les températures et les débits étant représentés à la même échelle (voir la figure 13 *bis*).

Ainsi de nos expériences avec onze lames de nickel de différentes épaisseurs, comprises entre 0,160 mm. et 2 millimètres, et des mesures faites par Demining et Clifford avec une lame de 0,653 mm. du même métal, il résulte qu'à pression

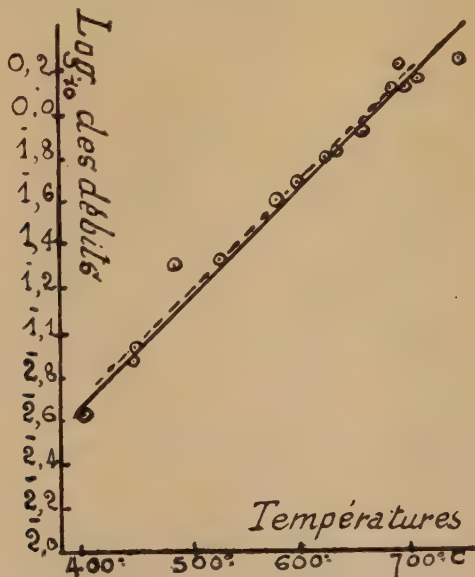


Fig. 13 *bis*. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène.

Variation du logarithme du débit en fonction de la température d'après les mesures de Demining et Clifford.

En pointillé : Droite représentant la même variation d'après nos mesures avec une lame de 0,620 mm.

et épaisseur constantes, la perméabilité du nickel à l'hydrogène (au moins entre 350° et 750° C) peut être considérée comme une fonction exponentielle de la température de la forme :

$$d = Ka^{\alpha t}$$

où t représente la température du métal,
 a , un nombre quelconque (le nombre 10 par exemple)
 et K et α des constantes.

La constante K est fonction de la pression du gaz et de l'épaisseur du métal (et sans doute, dans une certaine mesure, de la structure cristalline de ce dernier, d'après ce que nous avons vu).

La constante α apparaît comme une caractéristique du métal.

Le parallélisme des dix droites qui, sur les figures 11 *bis*, 12 *bis* et 13 *bis* représentent la variation du logarithme du débit en fonction de la température pour dix lames d'épaisseurs différentes (dont une a été étudiée par un autre chercheur

que nous, suivant une méthode et avec un appareil différents des nôtres) montre bien que cette constante est indépendante de l'épaisseur du métal. L'exception constituée par les deux droites de la figure 12 *ter* ne semble pas suffisante pour en faire douter, d'autant plus que d'une part l'angle fait par leur direction et celle des droites des figures 11 *bis* et 12 *bis* est assez faible (4° environ), et que d'autre part ces deux droites sont parallèles entre elles.

Nous n'avons pas cru nécessaire de faire des séries de mesures à température variable sous différentes pressions, pour montrer que α est indépendant de la pression. En effet, d'après les résultats de nos recherches exposés précédemment, la valeur de la diffusion, à épaisseur constante, en fonction de la température et de la pression (au moins entre 350° et 750° et pour les pressions inférieures à 760 millimètres de Hg) peut s'exprimer par la formule :

$$d = K' \sqrt{p} \cdot 10^{\alpha t}.$$

Si α était fonction de la pression, cette formule prendrait la forme suivante pour une valeur déterminée t_1 de la température :

$$d = K' \sqrt{p} \cdot 10^{t_1 f(p)}.$$

Par conséquent la valeur de la diffusion, à température et épaisseur constantes, ne serait pas une fonction linéaire de la racine carrée de la pression, ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux (voir les figures 9 *bis* et 10 *bis*) ⁽¹⁾.

III. — INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU MÉTAL

Pour déterminer l'influence de l'épaisseur du métal, nous avons fait des mesures de débits, suivant notre 2^e mode opératoire, au voisinage de la pression de 760 millimètres de mercure, avec des disques qui provenaient, à l'exception d'un seul, comme on le verra, d'une même planche de nickel amenée à différentes épaisseurs par des laminages successifs, sans recuits intermédiaires ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Autre démonstration. — D'après les résultats de nos expériences sur l'influence de la pression et de la température, on aurait, à épaisseur constante, si α était fonction de p :

$$g(p) \cdot 10^{t \cdot \varphi(p)} \equiv f(t) \sqrt{p}$$

d'où

$$\text{Log } g(p) + t \varphi(p) \cdot \text{Log } 10 \equiv \text{Log } f(t) + \text{Log } \sqrt{p}$$

et en différentiant par rapport à t :

$$\varphi(p) \cdot \text{Log } 10 \equiv \frac{f'(t)}{f(t)}.$$

Le deuxième membre est indépendant de p . Le premier doit l'être aussi. Par conséquent $\varphi(p)$, c'est-à-dire α , est une constante pure.

⁽²⁾ Ces disques après découpage n'avaient également subi aucun traitement thermique avant leur introduction dans le « porte-lames ».

Tous les disques qui nous ont servi avaient été choisis parmi beaucoup d'autres pour la régularité de leur épaisseur, qui avait été vérifiée en une douzaine de points différents de leur surface au moyen d'un palmer au 1/1.000 de millimètre.

Nous avons fait des mesures de diffusion à 408°, 503° et 555° C.

Les points représentatifs des logarithmes des débits déduits de nos premières mesures en fonction de l'épaisseur du métal se répartissant sensiblement sur trois droites parallèles ⁽¹⁾, inclinées sur l'axe des abscisses dans le sens des températures croissantes, nous avons conclu un peu rapidement au début que la diffusion est une fonction de l'épaisseur du métal de la forme :

$$d = Ca^{-\gamma h}$$

(a = nombre quelconque ; C et γ = constantes ; h = épaisseur).

Mais, par la suite, ayant remarqué que les points extrêmes de notre graphique s'écartaient légèrement du côté du haut des lignes droites par nous tracées, nous avons complété nos recherches par de nouvelles mesures avec d'autres lames entre des limites plus étendues. Nous avons ainsi reconnu que la formule que nous avions précédemment proposée n'était qu'approchée et ne s'appliquait, d'une façon satisfaisante, qu'entre des épaisseurs comprises entre 0,2 mm. et 0,7 mm.

Nous donnons dans les 2°, 4° et 5° colonnes du tableau XXII les valeurs du « débit » trouvées par des mesures directes aux températures de 408°, 503° et 555° C sous la pression de 760 millimètres de Hg avec différentes lames dont les épaisseurs étaient comprises entre 0,160 mm. et 1,99 mm.

Toutefois, la valeur du débit correspondant à la température de 408° C pour la lame de 1,99 mm. d'épaisseur a été obtenue par extrapolation ; elle a été relevée, en effet, sur la droite prolongée de la figure 12 *bis* qui concerne cette lame.

TABLEAU XXII

Epaisseurs des lames en mm.	Débits sous la pression de 760 mm. de mercure à :				
	408° C	440° C	503° C	555° C	600° C
0,16 mm.	0,217 cm ³	0,42 cm ³	0,87 cm ³	1,65 cm ³	2,51 cm ³
0,25	0,180	0,27	0,578	»	1,82
0,31	0,163	0,22	0,485	0,895	1,48
0,402	0,127	0,225	0,396	0,717	1,23
0,52	0,091	0,148	0,318	»	0,87
0,62	0,1	0,133	0,294	0,477	0,87
0,998	0,047	0,076	0,174	0,293	0,48
1,99	0,024	0,038	0,085	0,148	0,23

⁽¹⁾ C. R., 182, p. 463 (1926).

Pour que le tableau soit plus complet, nous avons porté dans les 3^e et 6^e colonnes les valeurs du débit pour les mêmes lames aux températures de 440° et 600° C. Ces valeurs ont été relevées sur les droites $\log d = f(t)$ des figures 12 *bis* et 12 *ter*. Elles ont donc été obtenues par interpolation ou par extrapolation selon les cas.

Le disque de 1,99 mm. ne provenait pas de la même planche métallique que les autres. Quand nous avons entrepris de rechercher l'influence de l'épaisseur du métal, nous n'avions pas pensé en effet être amené à faire des mesures avec des lames d'une épaisseur supérieure à 1 millimètre. C'est pourquoi nous avons fait laminier à cette dernière épaisseur tout le métal dont nous disposions.

Nous n'avons songé que plus tard à faire des mesures avec des lames plus épaisses, quand nous avons voulu, à la suite des constatations précédemment exposées, bien préciser la loi de l'épaisseur.

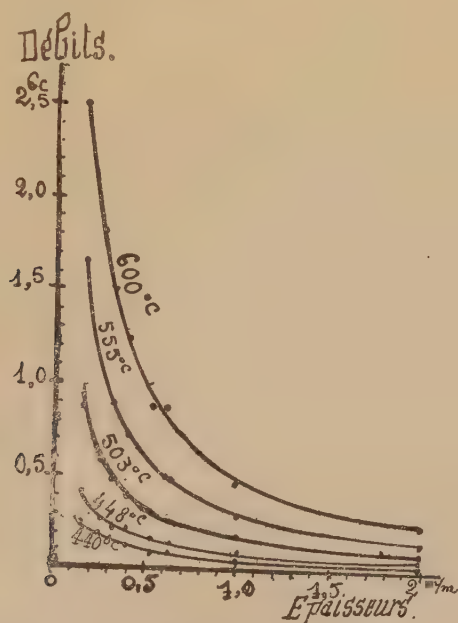


Fig. 14. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène.
Variation du débit en fonction de l'épaisseur du métal (pression de l'hydrogène : 760 mm. de Hg.).

Notre première idée fut de placer dans notre porte-lames deux disques de 1 millimètre d'épaisseur, pour éviter, dans les résultats de nos mesures, des écarts dus à une différence de composition du métal. Mais, les valeurs de diffusion obtenues dans ces conditions nous ayant paru bien faibles, nous avons suspecté l'étanchéité du joint du « porte-lames », malgré le serrage vigoureux auquel nous avons soumis les disques.

Force nous fut donc d'avoir recours à une lame provenant d'une autre origine que la première. Toutefois, avant de faire des mesures avec ce nouveau disque,

nous nous sommes assuré par des mesures avec les lames de 0,402 mm. et 0,410 mm., dont nous avons parlé page 29, que nous n'introduisons pas de ce fait une cause sensible d'erreur (La lame de 0,410 mm. provenait de la même planche que celle de 1,99 mm.).

Les courbes de la figure 14 représentent la variation de la valeur de la diffusion en fonction de la température, d'après les données du tableau XXII, aux cinq températures considérées.

On voit que la perméabilité, relativement très grande pour les faibles épaisseurs, décroît d'abord très rapidement quand l'épaisseur augmente, puis ensuite de plus en plus lentement.

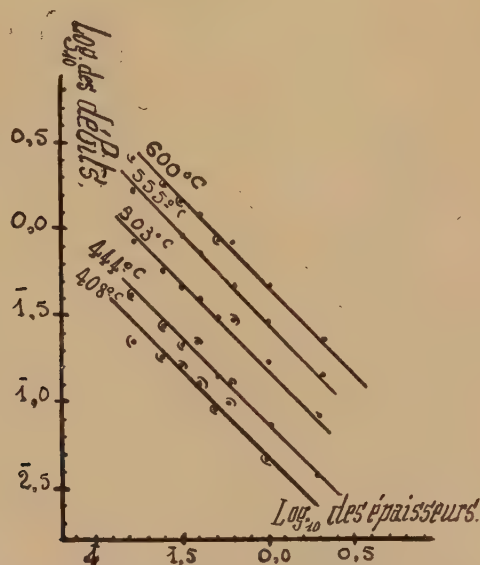


Fig. 14 bis. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène.
Variation du logarithme du débit en fonction du logarithme de l'épaisseur
du métal (pression de l'hydrogène : 760 mm. de Hg).

Sur la figure 14 bis nous avons représenté graphiquement les valeurs des logarithmes des débits en fonction des logarithmes des épaisseurs qui figurent au tableau XXII. Les points représentatifs obtenus se placent très sensiblement le long de cinq droites parallèles inclinées à 45° sur les axes des coordonnées.

Par conséquent, les isothermes de la figure 14 sont des hyperboles équilatères et la valeur de la diffusion à température et à pression constantes est inversement proportionnelle à l'épaisseur du métal, ce qui se traduit par la formule :

$$d = \frac{C}{h}$$

C = constante, fonction de la pression et de la température ; h = épaisseur.

* *

Le coefficient K de la formule $d = Ka^{xt}$ (voir page 45) étant, d'une part, proportionnel au débit et, d'autre part, fonction de l'épaisseur du métal par définition, on peut démontrer d'une façon indirecte que la valeur de la diffusion est inversement proportionnelle à l'épaisseur du métal, en déterminant les valeurs de K qui, pour la pression de 760 millimètres de Hg, correspondent à chacune des droites $\log d = f(t)$ de la figure 12 bis, et en traçant ensuite les courbes $K = f(h)$ et $\log K = f(\log h)$ à l'aide des nombres trouvés.

Les valeurs de K sont facilement obtenues en portant dans la forme logarithmique de la formule $d = Ka^{xt}$ deux valeurs de d et de t correspondantes. Soient : $d_1, d_2; t_1, t_2$ ces valeurs.

La résolution du système de deux équations ainsi obtenu donne :

$$\log_a K = \frac{t_2 \log_a d_1 - t_1 \log_a d_2}{t_2 - t_1}.$$

En relevant sur les droites de la figure 12 bis les valeurs des débits correspondant aux températures de $t_1 = 600^\circ$ et $t_2 = 800^\circ$ C nous avons dressé le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Épaisseur des lames en mm.	$\log_{10} d_1$ pour $t_1 = 600^\circ$	$\log_{10} d_2$ pour $t_2 = 800^\circ$	$\log_{10} K$	Valeurs de K correspondantes
0,250 mm.	0,27 cm ³	1,27	$\bar{3},27$	186.10^{-5}
0,310	0,2	1,2	$\bar{3},2$	159.10^{-5}
0,402	0,11	1,11	$\bar{3},11$	129.10^{-5}
0,620	$\bar{1},96$	0,96	$\bar{4},96$	91.10^{-5}
0,998	$\bar{1},7$	0,7	$\bar{4},7$	50.10^{-5}
1,99	$\bar{1},4$	0,4	$\bar{4},4$	25.10^{-5}

Bien que les valeurs de K déterminées de cette façon soient évidemment susceptibles d'erreurs plus fortes que les valeurs de la diffusion déduites de mesures directes, leurs points représentatifs en fonction de l'épaisseur des lames se répartissent encore bien le long d'une hyperbole équilatère, et ceux représentant les valeurs de $\log K$ en fonction de $\log h$ jalonnent assez sensiblement une droite inclinée à 45° sur les axes de coordonnées, comme on le verra en examinant les figures 15 et 15 bis.

* *

RÉSUMÉ. — Nous avons donc montré, d'une part directement, par des mesures de débit à différentes températures avec des lames de différentes épaisseurs, et d'autre part indirectement, en évaluant au moyen de la figure 12 bis les valeurs de K de la formule : $d = K \cdot 10^{xt}$ qui correspondent à différentes épais-

seurs h sous la pression de 760^{mm} de Hg, que la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel est inversement proportionnelle à l'épaisseur du métal ⁽¹⁾.

Souvent les auteurs ont admis *a priori* cette relation pour différents métaux et différents gaz. Richardson ⁽²⁾ a même établi, par des considérations théoriques, une formule d'après laquelle la vitesse de diffusion d'un gaz à travers les métaux est proportionnelle à l'inverse de leur épaisseur.

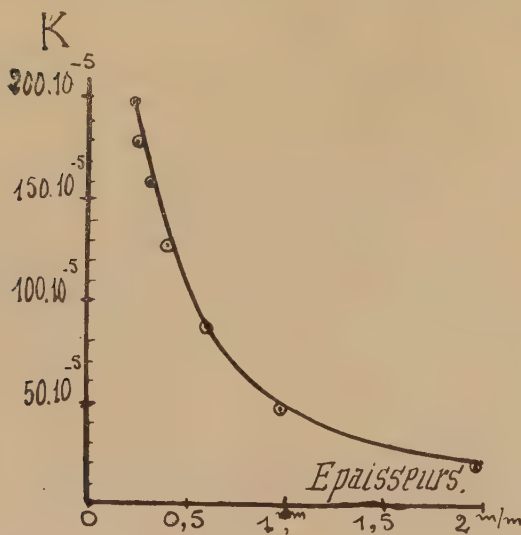


Fig. 15.

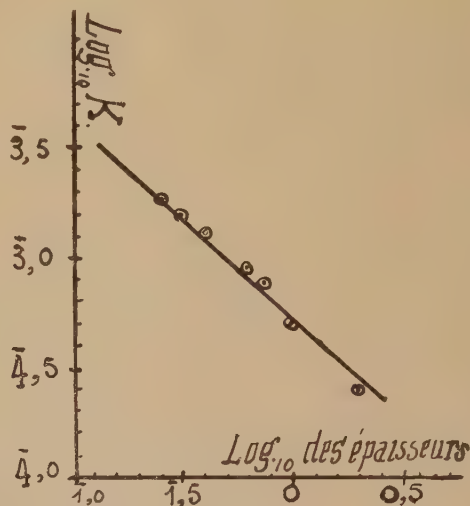


Fig. 15 bis.

Mais bien peu d'auteurs l'ont vérifiée expérimentalement.

Nous n'en connaissons aucun quand nous avons entrepris nos recherches.

La partie expérimentale de nos travaux était terminée quand nous avons eu connaissance d'un mémoire de G. Johnson et P. Larose ⁽³⁾ qui avait échappé à nos recherches bibliographiques antérieures et où ces auteurs montrent qu'ils ont vérifié la loi de l'inverse de l'épaisseur avec l'oxygène et l'argent.

Mais ces auteurs n'ont fait des mesures qu'avec quatre lames dont les épaisseurs étaient comprises entre des limites assez restreintes (0,0787 mm. ; 0,135 mm. ; 0,205 mm. et 0,248 mm.), et d'autre part, au lieu d'amener comme nous leurs parois diffusantes à quelques températures déterminées, pour y faire des mesures de diffusion, ils se sont contentés de relever les valeurs de la diffusion à la température de 580°C sur les courbes $d = f(t)$ qu'ils avaient tracées expérimentalement pour les quatre lames ci-dessus.

⁽¹⁾ L'avantage de la méthode indirecte, c'est son caractère bien général, les courbes $K = f(h)$ et $\log K = f(\log h)$ étant indépendantes de la température.

⁽²⁾ RICHARDSON. — *Phil. Mag.*, (6), VII, 268 (1904).

⁽³⁾ *Amer. Chem. Soc.*, 46, 1377 (1924).

Note sur la diffusion de l'hydrogène à travers deux lames accolées

A la suite des faibles valeurs de perméabilité trouvées avec deux lames de 1 millimètre dans le « porte-lames » quand nous avons essayé de déterminer les valeurs de la diffusion correspondant à une épaisseur de 2 millimètres ⁽¹⁾, nous nous sommes demandé si deux lames parfaitement accolées se comportaient, au point de vue qui nous occupe, comme une seule lame dont l'épaisseur serait égale à la somme des épaisseurs des deux autres.

On pouvait supposer en effet que l'existence d'une sorte de discontinuité constituée par les faces accolées des deux lames pouvait diminuer la grandeur du phénomène.

C'est pourquoi nous avons fait des mesures de diffusion à diverses températures sous la pression de 760 millimètres de Hg avec deux disques de 0,245 mm. dans le « porte-lames ». Puis nous avons rapproché les résultats trouvés de ceux obtenus avec notre lame de 0,52 mm. consignés dans le tableau XIX (Les 3 lames provenaient de la même planche de nickel).

Nous avons dressé ainsi le tableau comparatif suivant :

TABLEAU XXIV

Désignation des parois diffusantes	Pression de l'hydrogène	Températures (Degrés Centigrades)	Débits
Deux lames accolées de : 0,245 mm.	760 mm. Hg	440° C	0,15 cm ³
	»	450	0,17
	»	475	0,235
	»	495	0,365
	»	500	0,81
Lame de : 0,52 mm.	760 mm. Hg	405	0,075
	»	408	0,091
	»	503	0,3
	»	510	0,334
	»		

Les deux courbes de la figure 16 ont été tracées à l'aide des données du tableau XXIV.

On voit qu'elles sont très rapprochées l'une de l'autre. Celle qui correspond à l'épaisseur la plus faible (lames accolées) se tenant toujours au-dessus de l'autre. Elles auraient été encore plus rapprochées si la somme des épaisseurs des deux petites lames avait été égale à l'épaisseur de l'autre lame.

De l'exposé ci-dessus on doit donc conclure que, *au point de vue perméabilité aux gaz, deux lames métalliques accolées se comportent comme une seule lame d'épaisseur égale à la somme des épaisseurs des deux lames.*

(1) Voir page 51.

Les faibles valeurs de perméabilité trouvées avec les deux lames accolées de 1 millimètre, par rapport à celles trouvées avec la lame de 2 millimètres que nous avons mise ultérieurement dans le « porte-lames », avaient sans aucun doute pour cause, un défaut d'étanchéité entre les surfaces d'accolement des deux lames, par suite de leur faible plasticité résultant de leur forte épaisseur.

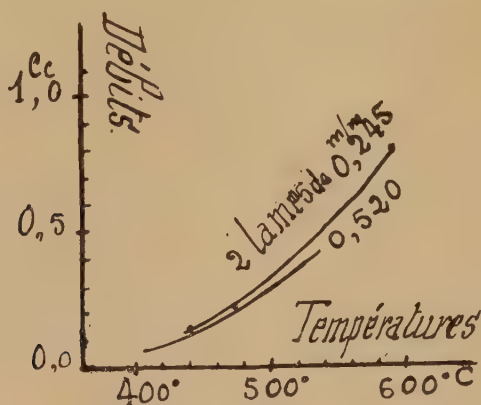


Fig. 16. — Perméabilité du nickel à l'hydrogène.
En haut : courbe obtenue avec deux lames accolées de 0,245 mm.
En bas : courbe obtenue avec une seule lame de 0,52 mm.

Cette explication est corroborée d'ailleurs par le fait qu'au démontage du « porte-lames » les deux lames de 1 millimètre se sont séparées l'une de l'autre, tandis que celles de 0,245 mm. sont restées soudées ensemble ne formant qu'un bloc avec leurs deux rondelles de cuivre.

CHAPITRE IV

PERMÉABILITÉ DU NICKEL A L'HYDROGÈNE (suite) FORMULE GÉNÉRALE

Il découle des trois paragraphes du chapitre précédent que, au moins entre les limites de nos expériences, la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le vide ⁽¹⁾ à travers une lame de nickel peut être considérée comme une fonction de la pression du gaz, de la température et de l'épaisseur du métal de la forme :

$$(A) \quad d = f(p) \cdot \varphi(t) \cdot \psi(h) = ka^{\alpha t} \cdot \frac{\sqrt{p}}{h}$$

où t représente la température centigrade de la lame ; h , son épaisseur ; p , la pression de l'hydrogène ; a , un nombre quelconque ; k et α , des constantes.

1^o Détermination de α . — De la formule $d = K10^{\alpha t}$ qui donne la valeur de la diffusion en fonction de la température à pression et épaisseur constantes ⁽²⁾, on déduit :

$$\log d = \alpha t + \log K.$$

Pour obtenir la valeur de α , il suffit de porter successivement dans cette formule deux valeurs correspondantes de $\log d$ et de t relevées sur une des droites de la figure 12 *bis* et d'éliminer $\log K$ du système d'équations obtenues. En appelant $\log d_1$ et $\log d_2$ les valeurs de $\log d$ qui correspondent aux températures t_1 et t_2 on obtient :

$$\begin{cases} \log d_1 = \alpha t_1 + \log K \\ \log d_2 = \alpha t_2 + \log K \end{cases}$$

d'où l'on tire :

$$\alpha = \frac{\log \frac{d_1}{d_2}}{t_1 - t_2}.$$

⁽¹⁾ Il doit en être de même d'ailleurs lorsque l'hydrogène diffuse dans une enceinte qui contient d'autres gaz, comme c'était le cas dans les expériences de Richardson et ses collaborateurs et dans celles de G. Demining et B. Clifford Henricks.

⁽²⁾ Voir page 45.

On voit, à l'examen de cette formule, que la valeur de α est indépendante du choix de l'unité de diffusion adoptée et qu'elle ne changerait pas si les températures étaient exprimées en degrés absolus au lieu de l'être en degrés centigrades.

Nous avons trouvé de cette façon pour α , à peu de chose près, la valeur numérique de 0,005, nombre que nous avons retenu.

La pente des droites de la figure 12 *ter* lui assignerait une valeur un peu supérieure (entre 0,0055 et 0,006). Nous n'en avons pas tenu compte parce que ces deux lames constituent, ainsi qu'on l'a vu, deux exceptions parmi les douze lames étudiées (dont une par un autre auteur) et qu'au fond la valeur de α , qui en résulte, ne diffère pas énormément de celle retenue.

2^e Détermination de k . — Pour déterminer la valeur de k , nous avons porté dans la formule :

$$d = k \cdot 10^{0,005t} \cdot \frac{\sqrt{p}}{h}$$

un certain nombre de valeurs du débit prises au hasard, dans les tableaux XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX et XXI (qui nous ont servi à tracer les droites de la figure 12 *bis*) et les valeurs correspondantes de la pression du gaz et de l'épaisseur du métal. Nous avons ainsi dressé le tableau XXV.

TABLEAU XXV

Epaisseurs des lames en mm.	Températures (Degrés centigrades)	Débîts mesurés en cm ³	Valeurs de k (calculées)	Valeurs moyennes de k pour chaque lame
0,250	408° C	0,177 cm ³	14,7.10 ⁻⁶	1,55.10 ⁻⁵
	413	0,191	15.10 ⁻⁶	
	503	0,578	16.10 ⁻⁶	
	509	0,636	16,5.10 ⁻⁶	
0,310	408	0,163	17,1.10 ⁻⁶	1,68.10 ⁻⁵
	464	0,306	16,8.10 ⁻⁶	
	503	0,485	16,7.10 ⁻⁶	
	525	0,625	16,7.10 ⁻⁶	
	555	0,895	16,9.10 ⁻⁶	
0,402	408	0,127	16,9.10 ⁻⁶	1,70.10 ⁻⁵
	503	0,396	17,6.10 ⁻⁶	
	555	0,717	17,5.10 ⁻⁶	
0,520	408	0,099	15,3.10 ⁻⁶	1,66.10 ⁻⁵
	503	0,298	17,1.10 ⁻⁶	
	510	0,334	17,7.10 ⁻⁶	
0,620	408	0,1	20.10 ⁻⁶	1,90.10 ⁻⁵
	458	0,18	20,8.10 ⁻⁶	
	497	0,27	19,8.10 ⁻⁶	
	503	0,294	20,1.10 ⁻⁶	
	555	0,477	13,0.10 ⁻⁶	
0,998	408	0,047	15,5.10 ⁻⁶	1,79.10 ⁻⁵
	501	0,171	19,3.10 ⁻⁶	
	503	0,174	19,2.10 ⁻⁶	
	555	0,293	17,8.10 ⁻⁶	
1,99	446	0,039	16,6.10 ⁻⁶	1,78.10 ⁻⁵
	503	0,085	18,7.10 ⁻⁶	
	555	0,15	18,2.10 ⁻⁶	

Moyenne générale : $k = 1,72.10^{-5}$.

Les moyennes des valeurs de k , calculées pour chaque lame, sont comprises, comme on le voit, entre les nombres $1,55 \cdot 10^{-5}$ et $1,9 \cdot 10^{-5}$.

La moyenne générale est $1,72 \cdot 10^{-5}$.

3°) **Forme à coefficients numériques de la formule de la diffusion et vérification.** — En remplaçant dans la formule (A) α par 0,005 et k par la moyenne $1,72 \cdot 10^{-5}$, qui résulte du tableau XXV, en obtient la formule suivante (qui est valable au moins entre 350° et 750° C. limites des températures atteintes dans nos expériences et celles de Demining et Clifford et au moins pour les pressions inférieures à 760 mm.) :

$$(A_{Ni}) \quad d = 1,72 \cdot \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{(0,005t - 5)}$$

TABLEAU XXVI

Épaisseurs des lames h (en mm.)	Pression de l'hydrogène p (mm. Hg.)	Températures t (Degrés Centigrades)	Débits	
			calculés	trouvés
0,160 mm.	760 mm.	408° C	0,32 cm ³	0,22 cm ³
	»	449	0,52	0,34
	»	525	1,25	1,26
	»	569	2,08	2,04
0,250	»	411	0,215	0,197
	»	415	0,236	0,209
	»	509	0,665	0,676
0,310	»	366	0,082	0,074
	»	385	0,128	0,113
	»	509	0,5365	0,537
	»	642	2,48	2,07
0,402	»	413	0,137	0,135
	»	555	0,702	0,717
0,410	»	397	0,114	0,085
	»	434	0,171	0,139
	»	550	0,65	0,64
	»	623	1,54	1,33
0,520	»	405	0,096	0,075
	»	503	0,299	0,33
0,62	»	391	0,069	0,077
	»	534	0,359	0,393
	»	560	0,483	0,52
	»	564	0,508	0,55
	»	615	0,91	0,85
0,998	»	408	0,052	0,047
	»	501	0,152	0,171
	»	555	0,283	0,293
1,99	»	446	0,04	0,04
	»	503	0,08	0,085
	»	555	0,141	0,15

Elle donne la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel en centimètres cubes par heure et par centimètre carré, l'épaisseur h de la paroi diffu-

sante, sa température t et la pression du gaz p étant exprimées respectivement en millimètres, degrés centigrades et millimètres de mercure.

Cette formule établie expérimentalement ne saurait être d'une rigueur absolue.

Il est très probable, en effet, comme on le verra dans une prochaine publication, que la loi de la température n'est qu'une loi approchée.

D'autre part, les valeurs des constantes α et k n'ont pas pu, évidemment, être rigoureusement déterminées.

Afin de nous rendre compte de l'approximation des résultats que la formule ci-dessus peut fournir telle qu'elle est, nous avons calculé avec elle les débits correspondant à quelques températures contenues dans chacun des tableaux XIII à XXI. On trouvera dans le tableau XXVI les débits ainsi calculés. A côté d'eux nous avons fait figurer les débits trouvés expérimentalement. On verra que l'accord, sans être rigoureux, est assez satisfaisant surtout si l'on se rappelle que, comme l'ont montré nos mesures exposées au chapitre II, la valeur de la diffusion peut varier de 10 à 20 % d'un point à un autre de la surface d'une même lame d'épaisseur uniforme, par suite, sans doute, de différences de structure du métal, facteur dont aucune formule ne pourrait évidemment tenir compte.

CHAPITRE V

NOTIONS SUR LA PERMÉABILITÉ DU NICKEL A L'AZOTE, L'ARGON ET L'HÉLIUM

Avec quelques-unes des lames de nickel qui nous ont servi à faire les mesures dont nous venons de rendre compte, nous avons essayé, par des manœuvres sommaires, de nous faire une idée de la perméabilité du même métal à d'autres gaz : l'azote, l'argon, l'hélium.

Nous avons choisi ces gaz parce que, d'une part, ce sont des corps simples, inertes et que, par conséquent, le phénomène de la diffusion ne risquait pas avec eux d'être accompagné de phénomènes de décomposition ou de combinaison.

D'autre part, nous avons pensé que le résultat de nos mesures pourrait peut-être apporter quelques éclaircissements sur la nature du phénomène de la diffusion des gaz à travers les métaux, étant données les différences de constitution moléculaire et de poids atomique de ces gaz.

Pour faire des mesures avec ces gaz, nous les introduisons dans la « chambre à gaz » après une série de mesures avec de l'hydrogène.

Pureté des gaz et détails divers. — *L'azote* employé était de l'azote de « l'Air Liquide ». Il avait été purifié par passage lent sur du cuivre chauffé au rouge et ensuite soigneusement desséché, comme notre hydrogène, sur de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique.

Nous l'emmagasinions dans le réservoir R, après avoir vidé avec soin ce dernier de son hydrogène.

L'argon provenait, comme l'azote, de « l'Air Liquide ».

L'hélium, était d'origine américaine.

Nous n'avons pas purifié ces deux gaz avant de les introduire dans la « chambre à gaz ». Par suite, le premier contenait de 14 à 15 % d'azote et environ 0,5 % d'oxygène ; et le second, 5 % d'azote et 0,05 % de gaz carbonique.

L'argon était tenu en réserve dans le réservoir r (figure 2).

Quant à l'hélium, comme nous n'en disposions de guère plus d'un litre, nous l'avions introduit dans un réservoir en verre de deux litres environ, qui était relié à la « chambre à gaz » par une courte canalisation et dont on pouvait faire varier

la capacité par déplacement de mercure ; une trompe à chute de mercure système Guichard permettait de ramener l'hélium de « la chambre à gaz » au réservoir, après chaque mesure. Nous n'avons représenté sur la figure 2 ni le réservoir à hélium, ni le dispositif pour faire circuler ce gaz de son réservoir à « la chambre à gaz » et vice-versa.

Avant d'introduire les gaz ci-dessus dans la « chambre à gaz » nous débarraisons de notre mieux celle-ci de l'hydrogène qu'elle avait contenu pour les séries de mesures précédentes, en y faisant un vide prolongé.

Mode opératoire et résultats. — Nous avons fait des mesures pour l'azote avec les lames de 0,160 mm. et 0,250 mm. des tableaux XIII et XVIII ; et pour les deux autres gaz, avec les lames 0,160 mm. et 0,310 mm. des tableaux XIII et XIV. Nous avons employé notre deuxième mode opératoire.

Bien que notre appareil ne fût pas assez sensible pour nous permettre de faire des mesures bien approchées, nous avons reconnu que la perméabilité du nickel à l'azote et à l'argon, aux températures où nous avons opéré, n'est pas nulle. Celle de l'hélium serait plus forte.

Les résultats de nos mesures sont contenus dans les 3^e, 4^e et 5^e colonnes du tableau XXVII. Pour faciliter les comparaisons des trois gaz nous avons porté dans les 6^e, 7^e et 8^e colonnes du même tableau les débits rapportés à l'épaisseur de 0,1 mm. (en admettant la loi de l'inverse de l'épaisseur).

TABLEAU XXVII

Epaisseurs des lames (mm.)	Tempéra- tures (Degrés C)	Débits					
		trouvés avec les lames ci-contre			rapportés à l'épaisseur de 0,1 mm. (calculés)		
		azote	argon	hélium	azote	argon	hélium
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
0,310 mm.	408° C	»	0,0054 cm ³	0,014 cm ³	»	0,016 cm ³	0,043 cm ³
0,160	484	»	»	0,05	»	»	0,082
»	503	0,008 cm ³	»	»	0,013 cm ³	»	»
»	515	»	»	0,06	»	»	0,096
»	543	»	0,011	0,2	»	0,018	0,32
»	582	»	0,02	»	»	0,03	»
0,250	503	0,006	»	»	0,013	»	»

Si on rapproche des nombres trouvés avec l'azote ceux trouvés avec l'hydrogène et les mêmes lames de nickel à la température de 503° C (0,867 cm³ avec la lame de 0,160 mm. et 0,58 cm³ avec celle de 0,250 mm.), on voit qu'au voisinage de 500° C. le nickel serait environ cent fois moins perméable à l'azote qu'à l'hydrogène (la perméabilité étant exprimée en volumes).

D'autre part, à l'examen des 6^e, 7^e et 8^e colonnes du tableau XXVII, on voit que la perméabilité du nickel à l'argon et à l'azote serait du même ordre de grandeur, mais que la perméabilité à l'hélium serait nettement plus forte.

Toutefois nous ne donnons les nombres qui concernent ce dernier gaz qu'avec quelque réserve. Ne disposant que d'une trop faible quantité d'hélium, nous n'avons pas pu conduire nos expériences comme nous l'aurions voulu.

C'est par exemple un peu à contre-cœur que nous avons fait circuler plusieurs fois le même hélium de son réservoir à la « chambre à gaz » et vice-versa, entre plusieurs mesures avec de l'hydrogène, à cause du risque que nous courrions d'y introduire, à notre insu, de petites quantités de ce dernier gaz.

CHAPITRE VI

PERMÉABILITÉ DU FER ET DU PLATINE A L'HYDROGÈNE

Après avoir étudié d'une façon assez approfondie la perméabilité du nickel à l'hydrogène et obtenu les résultats précédemment exposés, nous avons entrepris de faire des mesures de diffusion de l'hydrogène à travers d'autres métaux.

Un essai avec un disque de cuivre ne nous a pas donné de résultat.

En effet, ayant amené ce disque au voisinage de 500° C., nous avons constaté, lorsque nous commençons nos mesures, une augmentation progressive et rapide de la valeur de la diffusion avec le temps, malgré la constance de la température et de la pression. Nous rappelant les difficultés du même genre rencontrées par Sieverts dans ses essais avec un tube de cuivre, nous avons passé à un autre métal, ne disposant pas de cuivre suffisamment pur pour espérer faire des mesures dans les conditions voulues ⁽¹⁾.

Nous exposons ci-après les résultats que nous avons obtenus avec des disques de fer et de platine.

Avec ces métaux, nous avons opéré exactement comme pour le nickel, les valeurs de la diffusion étant déduites de l'augmentation de la pression dans la « chambre de diffusion » en un temps donné (2^e mode opératoire).

I. — PERMÉABILITÉ DU FER A L'HYDROGÈNE

Nous avons fait des mesures avec un disque de fer qui avait 0,162 mm. d'épaisseur.

Il avait été découpé dans une lame amenée à cette épaisseur par une série de laminages à froid, sans recuit intermédiaire, d'une planche de fer électrolytique, mise à notre disposition par la « Société Anonyme du Fer Electrolytique ». Il avait été choisi parmi un bon nombre d'autres disques découpés dans la même lame à cause de l'uniformité de son épaisseur.

(¹) D'après Sieverts, l'augmentation de perméabilité observée serait due à la formation de petits canaux, dans la masse de la paroi diffusante, consécutive à la réduction par l'hydrogène de l'oxydure de cuivre qui y est contenu.

A. — *Influence de la température*

Nous nous étions proposé, à l'origine, de faire des mesures de diffusion à diverses températures, en maintenant la pression de l'hydrogène à la valeur de 760 mm. de mercure dans la « chambre à gaz ». Mais le robinet de notre régulateur de pression P (fig. 2) s'est grippé à plusieurs reprises ; par suite, nous avons dû faire nos mesures à des pressions en général un peu différentes de celle de 760 mm. Néanmoins, nos déterminations sur l'influence de la pression à température constante nous ayant montré, comme on le verra ci-après, qu'aux pressions de nos mesures la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le fer est proportionnelle à la racine carrée de la pression de ce gaz, nous avons pu, par le calcul, exprimer les résultats de nos mesures en « débits » sous la pression de 760 millimètres de Hg.

Notre disque de fer avait été maintenu au voisinage de 400° C. pendant plus de trois jours quand nous avons fait nos premières déterminations ; par conséquent l'état de régime devait être bien établi.

L'ensemble de nos mesures s'est échelonné sur une dizaine de jours.

On en trouvera les résultats dans le tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

Perméabilité du fer à l'hydrogène en fonction de la température

Epaisseur de la paroi diffusante : 0,162 mm.

Températures de la lame (Degrés centigrades)	Pressions de l'hydrogène dans la chambre à gaz (mm. Hg)	Débits L'hydrogène dans la chambre à gaz étant aux pressions	
		de la colonne (2)	de 760 mm.
(1)	(2)	(3)	(4)
363° C	689 mm.	0,123 cm ³	0,129 cm ³
366	740	0,162	0,165
373	740	0,181	0,184
418	665	0,269	0,288
423	665	0,294	0,314
426	760	0,369	0,369
458	760	0,587	0,587
517	627	1,19	1,30
		1,24	1,35

Pour le calcul des débits des colonnes (3) et (4) nous avons naturellement tenu compte de la valeur de la température ambiante du moment où nous avons déterminé les augmentations de pression dans la « chambre de diffusion ».

La représentation graphique du débit en fonction de la température se trouve sur la figure 17 (Courbe en trait plein).

Comme dans le cas du nickel, les points représentatifs du logarithme du débi

en fonction de la température se répartissent assez bien le long d'une droite (fig. 17 bis).

Par conséquent, au moins entre les températures de nos expériences (350° — 520°C) et vraisemblablement à des températures encore plus élevées, la diffusion de l'hydrogène à travers le fer, comme à travers le nickel, peut être considérée comme une fonction exponentielle de la température.

Ryder, dans ses recherches sur la diffusion de l'hydrogène à travers l'acier doux, a fait des mesures à des températures un peu plus élevées que nous (jusque vers 580°C). Cet auteur n'a pas publié le tableau de ses résultats numériques, mais seulement la courbe ⁽¹⁾ qui, d'après eux, représenterait la variation de la diffusion de l'hydrogène à travers l'acier doux en fonction de la température sous la pression de 760 millimètres de Hg (la valeur de la diffusion étant exprimée en millimètres-cubes de gaz qui en une minute traverseraient un cube de un centimètre d'arrête).

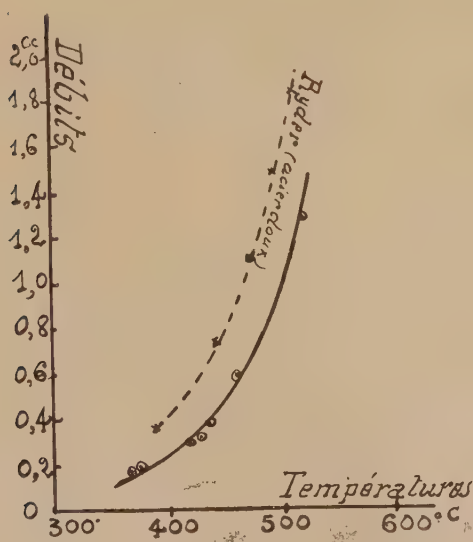


Fig. 17. — Perméabilité du fer à l'hydrogène. Variation du débit en fonction de la température. Lamé de 0,162 mm. d'épaisseur. Pression : 760 mm. En pointillé : même courbe déduite des travaux de Ryder pour une paroi diffusante en acier doux de la même épaisseur.

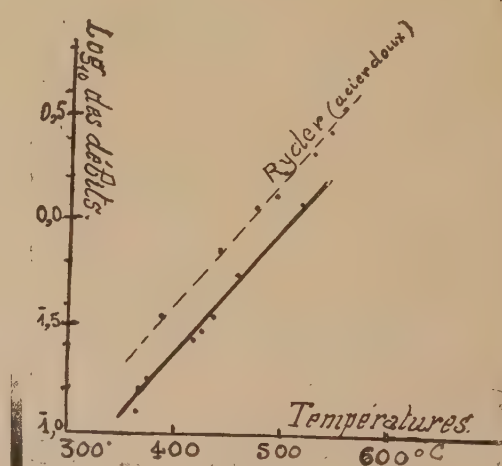


Fig. 17 bis. — Perméabilité du fer à l'hydrogène. Variation du log. du débit en fonction de la température. Lamé de 0,162 mm. Pression : 760 mm. En pointillé : même courbe déduite des travaux de Ryder pour une paroi diffusante acier doux de la même épaisseur.

Pour comparer les résultats de Ryder aux nôtres, nous avons relevé sur son graphique, avec un « compte-fils » muni d'une échelle graduée au $1/5$ de millimètre, les valeurs de la diffusion correspondant à un certain nombre de températures ; puis, admettant vraie la loi de l'inverse de l'épaisseur dans le cas de l'acier doux, nous avons calculé les valeurs de la diffusion que Ryder aurait trouvées avec

⁽¹⁾ *Elect. Journ*, p., 163, 1920.

un tube de la même épaisseur que notre lame, et nous avons converti ces valeurs en « débits ». Les débits ainsi calculés nous ont donné, à la représentation graphique, les courbes en pointillé des figures 18 et 18 *bis*, lesquelles se superposeraient à celles en traits pleins tracées à l'aide de nos résultats expérimentaux par un simple déplacement parallèlement aux axes de coordonnées, ce qui montre que la loi est très sensiblement la même dans les deux cas.

Les écarts entre les ordonnées des deux courbes des figures 17 et 17 *bis* qui correspondent à une même température ne surprendront pas, si l'on songe à la différence probable de structure des parois diffusantes et aux différences des appareils et modes opératoires employés.

En effet, d'une part Ryder a fait des mesures avec de l'acier doux dont il n'a d'ailleurs pas indiqué la teneur en carbone, tandis que nous nous sommes servi de fer électrolytique.

D'autre part les parois diffusantes de Ryder avaient la forme de tubes qui traversaient un four électrique de part en part. Par suite, il était bien difficile dans ces conditions de déterminer d'une façon satisfaisante leur épaisseur, leur surface utile et surtout leur température. (Ryder, dans une expérience, a constaté lui-même que la température de son four électrique décroissait d'une façon régulière de 600° à 200° C du centre vers les extrémités).

B. — Influence de la pression

Nos déterminations ont été faites à la température de 517° C avec la même lame que les précédentes.

Les résultats en sont consignés dans le tableau XXIX.

TABLEAU XXIX

Perméabilité du fer à l'hydrogène. — Influence de la pression.
Épaisseur de la lame : 0,162 mm. — Température : 517° C.

Pressions de l'hydrogène en mm. de Hg.	Débits
627 mm.	1,19 cm ³
»	1,24
458	0,980
264	0,645
149	0,384
84	0,194
50,2	0,128
14	0,045

Sur la figure 18 nous avons marqué les points représentatifs des débits ci-dessus en fonction des racines carrées des pressions correspondantes.

Ces points s'alignent bien le long d'une ligne droite, à l'exception cependant du point correspondant à la plus faible pression. Par conséquent au moins entre les pressions de 50 millimètres et de 760 millimètres minimum, la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le fer est proportionnelle à la racine carrée de la pression de ce gaz.

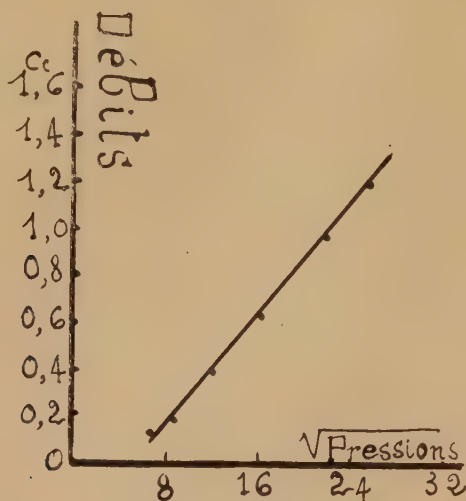


Fig. 18. — Perméabilité du fer à l'hydrogène, influence de la pression
Épaisseur de la lame : 0,162 mm. — Température : 517° C.

Nous avons été surpris de constater que la droite de la figure 18 ne passe pas par l'origine des axes de coordonnées, comme les droites que nous avons obtenues pour le système nickel-hydrogène (fig. 9 et 9 bis) et celles obtenues récemment par G. Johnson et P. Larose ⁽¹⁾ pour le système oxygène-argent. C'est pourquoi nous pensons que de nouvelles mesures ne seraient pas inutiles, d'autant plus que le point de la figure 18 qui correspond à la pression de 14 millimètres s'écarte franchement de la droite que nous avons tracée.

II. — PERMÉABILITÉ DU PLATINE A L'HYDROGÈNE

Avec le platine nous n'avons fait que des mesures à pression constante, Richardson Nicol et Parnell ayant montré autrefois, par des expériences très soignées, que la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers ce métal est proportionnelle à la racine carrée de la pression.

Nous avons d'abord placé dans notre appareil un disque de 0,314 mm. d'épaisseur. Pour faire des mesures présentant un certain degré de garantie, nous avons

(1) Loc. Cit.

dû porter ce disque au voisinage de 600°C : c'est ainsi que nous avons trouvé à 614° dans deux mesures successives les débits de $0,1\text{ cm}^3$ et de $0,08\text{ cm}^3$, soit une moyenne de $0,09\text{ cm}^3$.

Pour faire avec ce disque une série intéressante de mesures, il nous aurait fallu atteindre des températures bien plus élevées avec la presque certitude de mettre notre « porte-lames » hors d'usage.

C'est pourquoi sans aller plus loin nous l'avons remplacé par un disque environ moitié plus mince (exactement de $0,154\text{ mm.}$) qui avait été découpé dans une lame provenant de la même planche métallique.

Le tableau XXX contient les résultats de nos mesures.

Comme pour le fer, et pour la même raison, nous n'avons pas pu faire toutes nos mesures exactement sous la pression de 760 millimètres. Mais, en nous appuyant sur les résultats de Richardson Nicol et Parnell, il nous a été facile d'y remédier.

TABLEAU XXX

Perméabilité du platine à l'hydrogène. Influence de la température

Epaisseur de la paroi diffusante : $0,154$

Température de la lame (Degrés centigrades)	Pressions de l'hydrogène en mm. de Hg	Température ambiante au moment des mesures	Débits	
			sous la pression de la colonne (2)	Sous la pression de 760 mm. de Hg
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
458°C	760 mm.	12°C	$0,026\text{ cm}^3$	$0,026\text{ cm}^3$
533	644	13	$0,058$	$0,053$
568	666	15	$0,084$	$0,090$
624	760	15	$0,146$	$0,146$
635	632	14	$0,193$	$0,212$
670	632	12	$0,272$	$0,297$

Les représentations graphiques des variations du débit et du logarithme du débit en fonction de la température, d'après les données du tableau XXX (fig. 19 et 19 bis), montrent que la diffusion de l'hydrogène à travers le platine peut être considérée, elle aussi, comme une fonction exponentielle de la température, au moins entre les limites de température de nos expériences (450°C - 700°C).

Richardson et ses collaborateurs, dans leurs recherches avec leur tube de platine de $0,1\text{ mm.}$ d'épaisseur (voir Introduction, page 4), avaient trouvé pour des températures plus élevées que celles de nos mesures des valeurs de la diffusion qui, sous la pression de 760 millimètres, correspondent aux débits suivants :

715°C	$0,733\text{ cm}^3$
856°	$2,36$
995°	$6,11$
1136°	$13,3$

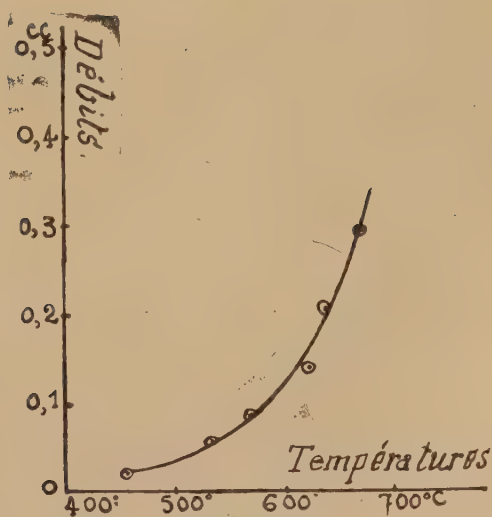


Fig. 19. — Perméabilité du platine à l'hydrogène. Variation du débit en fonction de la température.

Épaisseur de la lame : 0,154 mm.
Pression de l'hydrogène : 760 mm. de Hg.

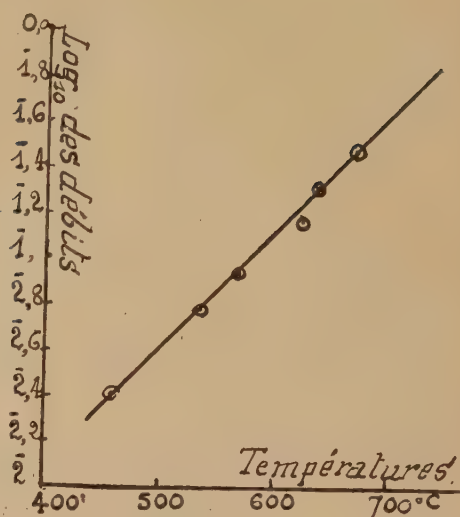


Fig. 19 bis. — Perméabilité du platine à l'hydrogène. Variation du logarithme du débit en fonction de la température.

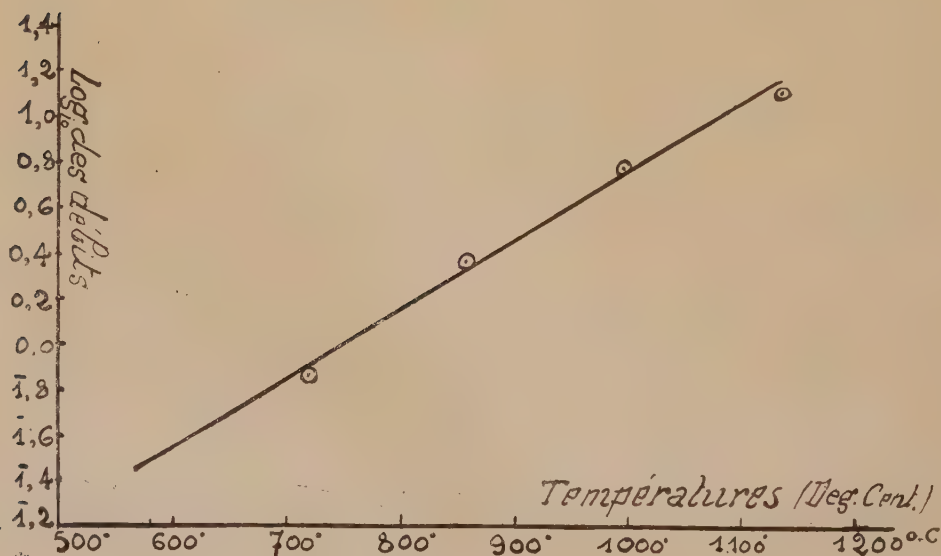


Fig. 20. — Influence de la température sur la diffusion de l'hydrogène à travers le platine entre 715° et 1136° C d'après les résultats expérimentaux de Richardson.

Pression : 760 mm. de Hg. — Épaisseur de la paroi diffusante : 0,1 mm.

Les points représentant les valeurs des logarithmes des débits ci-dessus en fonction des températures correspondantes se répartissent encore sensiblement le long d'une droite, comme le montre la figure 20. Mais la direction de cette droite n'est pas parallèle à celle de la droite déterminée par les résultats de nos mesures entre 450° et 700° C. Nous reviendrons sur ce point dans une prochaine publication.

Pour le moment nous nous contenterons de signaler que le débit (0,51 cm³) à 717° C relevé sur la droite de la figure 19 *bis* concernant nos mesures et celui (0,733 cm³) déduit des mesures de Richardson à la même température, sont sensiblement dans le rapport inverse des épaisseurs des parois diffusantes (0,1 mm. et 0,154 mm.); ou, pour être encore plus précis, que le débit qui exprime la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers une lame de platine de 0,1 mm. d'épaisseur sous la pression de 760 millimètres serait de 0,78 cm³ d'après nos expériences avec notre disque de 0,154, tandis que, d'après les mesures directes de Richardson, il serait de 0,733 cm³.

Nous n'aurions pas osé souhaiter un tel accord ⁽¹⁾.

Note sur l'influence de l'épaisseur

Nous n'avons pas fait de séries de mesures dans le but de vérifier avec le platine la loi de l'épaisseur. Cependant nous croyons devoir rapprocher la valeur du débit (0,09 cm³), trouvée par nous à 620° C avec notre lame de 0,314 mm. et celle (0,17 cm³) que d'après les figures 19 et 19 *bis* nous aurions obtenue avec notre lame de 0,154 mm. si nous avions fait une mesure à la même température.

On voit que les deux valeurs ci-dessus sont, aux erreurs d'expériences près, dans le rapport inverse des épaisseurs des parois diffusantes.

III. — APPLICATION DE LA FORMULE $d = k \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{at}$ AUX SYSTÈMES : « HYDROGÈNE-FER » ET « HYDROGÈNE-PLATINE »

Etant donnés les résultats exposés dans les paragraphes précédents, nous avons appliqué notre formule

$$(A) \quad d = k \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{at}$$

aux systèmes « hydrogène-fer » et « hydrogène-platine ».

⁽¹⁾ Dans une opération préliminaire Richardson avait fait une mesure de diffusion à 576° C. La valeur trouvée par lui correspond au débit de 0,18 cm³. D'après nos mesures personnelles le débit d'une lame de la même épaisseur, à la même température, sous la même pression d'hydrogène (760 millimètres) serait 0,16 cm³. On voit que l'accord des mesures à cette température est encore bon.

Nous avons trouvé pour les constantes α et k les valeurs ci-après :

	Système H-Fe	Systèmes H-Pt
α	0,006	0,005
k	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$

d'où les formes à coefficients numériques suivantes de notre formule :

$$(A_{Fe}) \quad d = 5,7 \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{(0,006t-6)} \quad (\text{Système hydrogène-fer})$$

$$(A_{Pt}) \quad d = 7,4 \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{(0,005t-7)} \quad (\text{Système hydrogène-platine})$$

qui sont valables pour le moins entre les limites de températures de nos expériences (Fe : 350°-520° C; Pt : 450°-700° C).

Les valeurs des constantes α et k ont été déterminées de la même façon que pour le nickel (Voir pages 57 et 58).

Celles de k sont les moyennes de six nombres qui étaient compris entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $6 \cdot 10^{-6}$ pour le fer ; et $6 \cdot 10^{-7}$ et $7,8 \cdot 10^{-7}$ pour le platine.

Les valeurs des constantes α et k auraient été probablement mieux déterminées si nous avions fait des mesures avec des lames de différentes épaisseurs.

Cependant telles quelles, les formules (A_{Fe}) et (A_{Pt}) correspondent assez bien à la réalité (au moins entre les limites de température de nos expériences) : on le verra en examinant le tableau XXXI où nous avons rapproché des débits trouvés expérimentalement par nous les débits calculés à l'aide de ces formules.

TABLEAU XXXI

Désignation des systèmes	Épaisseurs h (en mm.)	Pressions p (en mm. de Hg)	Températures (Degrés C.)	Débits	
				calculés	trouvés expérimentalement
H.-Fe	0,162	760	363	0,093	0,129
		"	366	0,153	0,165
		"	373	0,17	0,184
		"	418	0,31	0,288
		"	423	0,335	0,314
		"	425	0,35	0,37
		"	458	0,545	0,587
		"	517	1,28	1,32
H.-Pt.	0,154	760	458	0,026	0,026
		"	533	0,062	0,063
		"	568	0,092	0,09
		"	624	0,175	0,146
		"	635	0,198	0,212
		"	670	0,297	0,297

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS

La détermination des valeurs de la diffusion suivant l'un ou l'autre de nos deux modes opératoires nécessite un bon nombre de mesures de différentes sortes.

Nous allons passer en revue d'abord les causes d'erreurs communes aux deux modes opératoires, puis celles qui sont particulières à chacun d'eux.

I. — CAUSES D'ERREURS COMMUNES AUX DEUX MODES OPÉRATOIRES

Les causes d'erreurs communes aux deux modes opératoires sont celles qui concernent les déterminations inexactes de la surface diffusante, de l'épaisseur du métal, de la pression du gaz.

Les erreurs d'appréciation de la température de la lame n'étant pas du même ordre de grandeur dans nos deux modes opératoires, nous les examinerons en même temps que les causes d'erreurs spéciales à chacun d'eux.

A) Surface diffusante. — Les erreurs sont de deux sortes :

1^o Le diamètre intérieur des rondelles de cuivre, après serrage du porte-lames, peut n'être pas exactement de 9,7 mm. valeur déterminée lors de nos premières expériences et que nous avons conservée par la suite. Une différence très possible de $\pm 0,05$ mm., introduit une erreur de ± 1 % dans l'appréciation de la surface diffusante.

2^o De même, les deux rondelles dans le porte-lames peuvent n'être pas rigoureusement dans le prolongement l'une de l'autre, leur décalage latéral maximum étant de 0,5 mm., différence entre le diamètre des rondelles et celui de leur logement : un dessin à grande échelle sur du papier quadrillé au millimètre nous a montré que, de ce chef, la surface diffusante pouvait être diminuée de 5 %.

B) Epaisseur du métal. — L'épaisseur de la plupart de nos lames était comprise entre 0,150 mm. et 2 millimètres. Nous apprécions à $\pm \frac{1}{500}$ de millimètre

l'erreur absolue commise dans la détermination de leur épaisseur, tant par suite d'erreurs de lecture du palmer qu'à cause des petites variations de l'épaisseur des disques d'un point à un autre de leurs surfaces.

L'erreur relative sur les épaisseurs admises a donc pu varier entre $\pm \frac{1}{75}$ et $\pm \frac{1}{1000}$, suivant l'épaisseur des lames. Nous conserverons le nombre évidemment un peu fort de $\pm 0,5 \%$.

C) Pression du gaz. — L'erreur commise sur son estimation, en considérant comme nulle la pression à l'intérieur de la « chambre de diffusion », est insignifiante, même pour les plus faibles pressions de passage du gaz dans nos expériences.

L'erreur résultant de déficiences de lectures des hauteurs des colonnes de mercure en h_1 ou en h_4 (fig. 2), est évidemment plus forte. Cependant elle ne peut affecter d'une façon sensible que les valeurs de la diffusion correspondant à de faibles pressions de passage du gaz. Etant données les précautions prises dans nos mesures, nous estimons qu'elle n'a pas dépassé $\pm 1 \%$ dans les cas les plus défavorables.

II. — CAUSES D'ERREURS PROPRES AU PREMIER MODE OPÉRATOIRE

Les causes d'erreurs propres au premier mode opératoire sont afférentes à la détermination de la température, à la mesure des volumes gazeux recueillis, à celle du temps mis à les recueillir et au dégagement de gaz dissous dans le porte-lames dont les volumes s'ajoutaient à ceux de l'hydrogène qui avaient traversé la paroi diffusante.

A) Détermination des températures de la paroi diffusante. — Les indications de notre millivoltmètre étaient exactes à ± 2 degrés près environ.

D'autre part, malgré notre application à contrôler la constance de la température au moyen du graphique tracé par notre millivoltmètre enregistreur, une erreur de ± 3 degrés est admissible dans les déterminations des valeurs moyennes de la température ⁽¹⁾.

A l'examen de quelques-unes de nos courbes représentant la variation du débit en fonction de la température (lames de 0,160 mm. ; 0,310 mm. et 0,620 mm.), nous avons constaté qu'à des variations de 5°C de la température correspondent (entre les limites de nos expériences), des variations du débit de 4 à 9 %, suivant la température atteinte et l'épaisseur de la lame. Nous retiendrons la valeur moyenne de $\pm 6,5 \%$.

(1) Nous n'avions pas encore mis au point notre système de régulateur de température, quand nous avons fait des mesures suivant notre premier mode opératoire.

B) Mesure des volumes gazeux. — Les éprouvettes dans lesquelles nous recueillions l'hydrogène, après sa traversée de la paroi diffusante, étaient des éprouvettes de précision (quelques-unes des étalons Baudin).

Nous supposons donc qu'aucune erreur appréciable ne pouvait provenir d'un défaut de leur calibrage.

Les volumes gazeux recueillis dans ces éprouvettes y occupaient des hauteurs variant en moyenne de 3 à 8 centimètres.

D'autre part, notre lunette à oculaire micrométrique nous permettait d'apprécier le $\frac{1}{10}$ de millimètre. L'erreur provenant du défaut des lectures des volumes gazeux était donc de l'ordre de $\pm 0,1$ à $\pm 0,3$ % (moyenne $\pm 0,2$ %) suivant la hauteur de la colonne gazeuse.

C) Mesure du temps. — Les temps mis pour recueillir nos volumes gazeux ayant été toujours relativement longs, nous considérons comme négligeable l'erreur provenant des inexactitudes de leur appréciation.

D) Impuretés contenues dans l'hydrogène recueilli. — Nous avons déjà dit (p. 20) que le gaz recueilli à la trompe à chute n'était pas de l'hydrogène pur. On le verra en examinant le tableau XXXII, où nous donnons les résultats d'une dizaine de combustions eudiométriques que nous avons faites sur des portions de gaz recueillies, ainsi que les éléments qui nous ont servi à les calculer ⁽¹⁾.

La précision de ces combustions, nous semble-t-il, n'a pas dépassé 3 à 4 % (C'est d'ailleurs l'écart qui sépare les résultats des 3^e et 4^e combustions, qui ont été faites toutes deux avec des prises d'essais provenant d'un même échantillon gazeux).

Le fait que, dans ces conditions, les volumes d'hydrogène calculés ont toujours été inférieurs aux volumes v de gaz introduits dans l'eudiomètre est une preuve certaine que l'hydrogène recueilli n'était pas pur. Les volumes résiduaire, après passage de l'étincelle électrique dans l'eudiomètre, n'ayant jamais diminué en présence de potasse, la plus forte proportion sinon la totalité de l'impureté était vraisemblablement constituée par de l'azote, libéré par le « porte-lames » où il s'était antérieurement dissous. A l'examen du tableau XXXII, on peut fixer à 5 % la proportion d'impuretés contenues dans le gaz recueilli à la trompe à chute.

Nous avons bien essayé d'en tenir compte, comme nous l'avons expliqué dans la description de notre mode opératoire. Mais nous craignons que la correction apportée n'ait été imparfaite. C'est pourquoi nous pensons, pour plus de sûreté, devoir encore admettre la possibilité, après correction, d'une erreur de ± 2 %, provenant soit de la cause que nous venons d'examiner soit de la correction elle-même que nous avons tenté de faire.

(1) L'oxygène qui a servi à ces combustions était préparé au fur et à mesure des besoins dans de petits verres à pied renversés sur une cuve à mercure, en y introduisant successivement un fragment d'oxylithe puis quelques gouttes d'eau.

TABLEAU XXXII

Combustions eudiométriques faites sur des prises d'essais de gaz recueillis à la trompe à chute

N° d'ordre des combustions	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volumes gazeux (recueillis sur la trompe à chute) introduits dans l'eudiomètre.	5,85 cm ³	4,05 cm ³	5,4 cm ³	5,4 cm ³	3,5 cm ³	11,1 cm ³	8,7 cm ³	9,62 cm ³	14 cm ³	7,8 cm ³	7,45 cm ³
Volumes d'oxygène introduits dans l'eudiomètre.	14,05 cm ³	9,1 cm ³	7,6 cm ³	8,7 cm ³	7,7 cm ³	11,7 cm ³	12,2 cm ³	10,25 cm ³	14,2 cm ³	10 cm ³	8,7 cm ³
Volumes totaux des gaz introduits dans l'eudiomètre.	19,9 cm ³	13,15 cm ³	13,0 cm ³	14,1 cm ³	11,2 cm ³	22,8 cm ³	20,9 cm ³	19,87 cm ³	28,2 cm ³	17,8 cm ³	15,85 cm ³
Volumes résiduels après passage de l'étincelle.	11,4 cm ³	7,6 cm ³	5,3 cm ³	6,4 cm ³	6,3 cm ³	7,2 cm ³	8,6 cm ³	6,35 cm ³	7,8 cm ³	6,4 cm ³	5,7 cm ³
Contractions $V - V_r$	8,5 cm ³	5,55 cm ³	7,7 cm ³	8 cm ³	4,9 cm ³	15,6 cm ³	12,3 cm ³	13,52 cm ³	20,4 cm ³	11,4 cm ³	10,15 cm ³
Volumes d'hydrogène calculés.	5,7 cm ³	3,7 cm ³	5,4 cm ³	5,3 cm ³	3,27 cm ³	10,3 cm ³	8,2 cm ³	9,0 cm ³	13,6 cm ³	7,6 cm ³	6,8 cm ³
Excédents des volumes gazeux des P. E. sur les volumes d'hydrogène calculés.	0,15 cm ³	0,35 cm ³	0,3 cm ³	0,4 cm ³	0,13 cm ³	0,8 cm ³	0,5 cm ³	0,6 cm ³	0,4 cm ³	0,2 cm ³	0,35 cm ³
Températures moyennes auxquelles les volumes gazeux avaient été recueillis....	475°C	450°C	512°C	512°C	514°C	600°C	600°C	600°C	584°C	585°C	600°C

Combustions faites sur des prises d'essais prélevées sur un même volume gazeux recueilli à la trompe à chute.

III. — CAUSES D'ERREURS PROPRES AU DEUXIÈME MODE OPÉRATOIRE

Dans notre deuxième mode opératoire, le volume de gaz, mesuré à la température ambiante du moment sous la pression de 760 millimètres de Hg, qui traverse en une heure la paroi diffusante à une température θ est donné par la formule :

$$x = \frac{V}{t} \cdot \frac{dp}{760} \quad (\text{voir p. 20})$$

dp représentant l'accroissement de la pression en millimètre de Hg, pendant le temps t , à l'intérieur de la « chambre de diffusion » de volume V *supposée toute entière à la température ambiante*.

Nous aurons donc à examiner cinq causes d'erreurs possibles dans le présent paragraphe.

A) Détermination de la température de la paroi diffusante. — Comme les mesures, dans notre second mode opératoire, sont de courte durée, la température de la paroi diffusante ne variait sensiblement pas au cours de l'une d'elles. Nous n'avons donc pas eu à déterminer des températures moyennes, comme dans le cas de notre premier mode opératoire. Par suite, l'erreur sur la valeur de la diffusion qui peut provenir d'une appréciation inexacte de la température doit être plus de moitié moindre que dans le premier cas (exactement les 2/5). Nous retiendrons la valeur moyenne de $\pm 2,5 \%$.

B) Mesure du temps. — L'erreur absolue sur la détermination du temps n'a sûrement jamais dépassé deux secondes. La durée de nos mesures ayant été comprise entre 3 et 60 minutes, suivant les circonstances, on voit que l'erreur sur la valeur de la diffusion provenant d'une appréciation inexacte du temps pouvait, selon le cas être comprise entre $\pm \frac{1}{100}$ et $\pm \frac{1}{2000}$. La durée de la plupart de nos mesures ayant été de 10 à 30 minutes, nous retiendrons la valeur $\pm \frac{1}{500}$.

C) Détermination de l'accroissement de la pression. — La valeur dp de l'accroissement de la pression était obtenue par deux lectures de la jauge de Mac-Leod dont le trait de repère habituellement utilisé était à 12 millimètres de l'extrémité du tube fermé. Pour nos déterminations de pressions, nous tenions à la main, derrière les deux tubes de la jauge, une règle graduée, avec quadrillage au millimètre, la division zéro coïncidant avec le trait de repère du petit tube. Nous faisions ensuite monter lentement le mercure dans la jauge, pour l'arrêter lorsque le ménisque dans le petit tube coïncidait avec le trait de repère, et nous notions sur la règle la division d'affleurement du mercure dans le grand tube.

Malgré le soin que nous apportions à faire ces lectures, il était difficile d'éviter

de légers écarts dans la triple coïncidence du trait de repère, du zéro de la règle et du ménisque du mercure.

Si nous admettons un écart possible de $1/4$ de millimètre à chaque lecture, on voit que l'erreur absolue sur chaque mesure de $d\rho$ a pu être de 0,5 mm., d'où une erreur possible de $\pm 4,2 \%$ sur la valeur de la diffusion calculée.

D) Détermination du volume V. — Le volume V est exprimé par la formule :

$$V = \left(\frac{H}{n_1 - n_2} - 1 \right) v \quad (\text{voir p. 21}).$$

a) La hauteur barométrique H était lue sur un baromètre avec vernier à $1/20$ de millimètre. Nous supposons négligeable l'erreur commise dans sa détermination.

b) La différence $(n_1 - n_2)$ était toujours voisine de 150 millimètres. En admettant une erreur possible de $\pm 0,25$ mm. à chacune des deux lectures que comporte sa détermination, on trouve que l'erreur maxima commise sur ce facteur est de $\pm 0,4 \%$.

c) L'erreur commise dans la détermination du volume v du ballon jaugeur n'a pas dû dépasser $\pm 0,1 \%$, le jaugeage ayant été obtenu par deux pesées au décigramme près.

En additionnant les deux erreurs précédentes, on trouve que l'erreur sur la valeur de la diffusion qui peut provenir de la détermination de V est au maximum de $\pm 0,5 \%$.

E) Température du « porte-lames ». — La température décroissant rapidement à l'intérieur du « porte-lames » à mesure qu'on s'écarte de la paroi diffusante, ainsi que nous l'avons déjà dit, il nous a semblé, après nous être rendu compte de la valeur de la température en plusieurs points le long des tubes du « porte-lames » pour plusieurs valeurs de la température de la paroi diffusante (voir p. 13), qu'au point de vue qui nous occupe on peut assimiler le « porte lames » à un tube de même capacité à une température uniforme voisine de 200°C environ.

D'après la loi de Gay-Lussac, les quantités de gaz qui y étaient contenues au moment des mesures étaient donc à peu près 1,7 fois plus faibles que si le « porte-lames » avait été tout entier à la température ambiante. Le volume total de la « chambre de diffusion » et celui de la moitié du « porte-lames » qui fait partie de cette dernière étant respectivement de 850 et de 50 cm^3 environ, on voit que l'erreur, *toujours positive*, commise sur la valeur de la diffusion par suite du motif qu'on vient d'examiner a dû être à peu près constamment de l'ordre de $+3 \%$.

*
* *

Parmi les erreurs qui proviennent des causes que nous venons de passer en revue, celle qui résulte d'un décalage latéral des rondelles de cuivre ne peut être que négative : elle est commune aux deux modes opératoires.

Par contre, celle qui provient de l'hypothèse que la chambre de diffusion est dans toutes ses parties à la température ambiante ne peut être que positive : elle est spéciale au deuxième mode opératoire.

Les autres erreurs peuvent être positives ou négatives. Si on totalisait les erreurs qui peuvent provenir des causes dont nous venons de parler, on trouverait que nos mesures de diffusion sont susceptibles d'erreurs assez fortes.

Toutefois, il est vraisemblable que dans la pratique ces erreurs se compensent en partie, ce qui explique que les mesures répétées dans des conditions identiques aient donné des résultats ne différant entre eux que de 6 à 7 % au maximum.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Dans le présent mémoire, nous avons décrit un dispositif (fig. 1 et 2) qui permet de faire, suivant deux modes opératoires également décrits, des mesures de diffusion de gaz dans le vide à travers les métaux, les parois diffusantes ayant la forme de disques.

Accessoirement, nous avons représenté un régulateur à dilatation de mercure (fig. 3), caractérisé par ce fait que le courant du relai est commandé par un contact platine-platine extérieur au mercure, et un montage de ce régulateur (fig. 4) où ce dernier est contenu dans un four auxiliaire en parallèle avec le four principal dont on veut régler la température, régulateur et montage ayant été étudiés à l'occasion de nos présentes recherches.

Les principaux avantages de notre dispositif sur ceux des autres auteurs qui, avant nous, ont fait des recherches sur le même sujet que nous sont les suivants :

- 1^o Uniformité de la température de la paroi diffusante ;
- 2^o Possibilité d'en bien déterminer la surface et l'épaisseur ;
- 3^o Facilité de remplacer une paroi diffusante par une autre ;
- 4^o Faculté de faire à volonté des mesures de diffusion soit directement en recueillant le gaz, après diffusion, à la chute de la trompe à mercure (1^{er} mode opératoire), soit indirectement par déterminations d'augmentations de pressions au moyen d'un jaugé de Mac-Leod (2^e mode opératoire).

D'autre part, notre appareil présente sur les appareils de G. Demining et B. Clifford et de G. Johnson et P. Larose, qui ont fait en même temps que nous des mesures de diffusion de gaz à travers des parois métalliques en forme de disques, l'avantage de l'étanchéité aux gaz des deux enceintes séparées par la paroi diffusante (1).

Quant à notre régulateur, il ne se dérègle pas sous l'action des étincelles de rupture du courant du relai. D'autre part, le montage en parallèle du four auxiliaire, que nous avons adopté, a sur le montage en série l'avantage de consommer toujours la même quantité d'énergie, cette quantité pouvant être très faible avec un four de petites dimensions.

(1) Dans l'appareil de G. Johnson et P. Larose, l'enceinte où diffuse l'oxygène est seule étanche aux gaz. Dans celui de G. Demining et B. Clifford, ni l'une ni l'autre des deux enceintes ne l'est.

Nous avons étudié d'une façon approfondie la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel, en faisant des mesures dans des conditions diverses avec de nombreux disques de ce métal, qui, à part quelques exceptions toujours signalées, provenaient tous de la même planche métallique, afin que les résultats des mesures fussent aussi comparables que possible.

Nous avons constaté que la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers une lame de nickel, à une température déterminée, ne varie pas avec le temps et qu'elle est la même, que la température soit atteinte par valeurs croissantes ou décroissantes. Nous avons constaté aussi que cette vitesse est la même que l'hydrogène soit purifié et desséché, ou saturé d'humidité, ou souillé par la présence d'une faible proportion d'oxygène, de l'ordre du pourcentage habituel de l'oxygène du commerce.

Par contre, nous avons reconnu que la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers des surfaces équivalentes de nickel de même épaisseur varie entre certaines limites, de l'une à l'autre, même si ces surfaces appartiennent à une même lame.

Cette variation est sans doute liée à celle de la structure du métal. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible d'en prévoir la grandeur. Toutefois, nos essais avec des disques découpés soit dans de mêmes lames, soit dans deux lames d'origines différentes ⁽¹⁾, nous ont montré que cette variation est limitée : un écart de 15 à 20 % entre les valeurs extrêmes nous semble un grand maximum, si la proportion des impuretés ne varie pas trop d'une lame à l'autre ⁽²⁾.

Ces points acquis, nous avons fait des mesures de diffusion, suivant nos deux modes opératoires, avec un certain nombre de disques de différentes épaisseurs, en faisant varier soit la pression de l'hydrogène (entre 760 millimètres et quelques millimètres) soit la température (entre 350° et 700° C.) et nous avons représenté graphiquement nos résultats. Nous avons obtenu des courbes $d = f(p)$ (fig. 9 et 10) et $d = f(t)$ (fig. 11 et 12) à formes parabolique et exponentielle dont le caractère a été précisé par la forme des courbes $d = f(\sqrt{p})$ (fig. 9 bis et 10 bis) et $\log d = f(t)$ (fig. 11 bis 12 bis et 12 ter) (droites qui convergent vers l'abscisse $\sqrt{p} = 0$ dans le premier cas ; droites parallèles, à très peu d'exceptions près, dans le second).

Par conséquent on peut écrire :

$$(a) \quad d = c\sqrt{p}$$

et

$$(b) \quad d = Ka^{at}$$

a représente un nombre quelconque, 10 par exemple.

c et K sont des constantes fonctions, la première de la température et de l'épaisseur ;

(1) L'origine différente des deux lames a été confirmée nettement par les teneurs en impuretés trouvées à l'analyse (1 et 0,6 % de Co, et 0,45 et 0,38 % Fe ; 0,15 et 0,08 % Si).

(2) Nous avons insisté sur la nécessité de ne faire subir aux lames métalliques aucun traitement susceptible d'en modifier la nature, si superficiellement que ce soit, si l'on ne veut pas que le pourcentage indiqué soit dépassé.

la seconde, de la pression et de l'épaisseur. Quant à α , c'est une constante pure, caractéristique du métal : en effet, le parallélisme des droites $\log d = f(t)$ (fig. 11 bis et 12 bis) montre qu'elle est indépendante de l'épaisseur du métal ; d'autre part nous avons démontré par le raisonnement qu'elle est également indépendante de la pression.

Passant ensuite à l'étude de l'influence de l'épaisseur du métal, nous avons trouvé que la valeur de la diffusion lui est inversement proportionnelle :

$$(c) \quad d = \frac{C}{h}$$

(h = épaisseur ; C = constante fonction de la pression et de la température).

Nous l'avons montré d'abord directement en traçant pour cinq températures différentes (408°, 440°, 503°, 555°, 600° C.) à l'aide des résultats de nos mesures avec des lames d'épaisseurs comprises entre 0,160 mm. et 2 millimètres les courbes $d = f(h)$ (fig. 14) (hyperboles équilatères) et $\log d = f(\log h)$ (fig. 14 bis) (droites inclinées à 45° sur les axes de coordonnées), et ensuite indirectement en traçant les courbes $K = f(h)$ et $\log K = f(\log h)$ (fig. 15 et 15 bis) pour $p = 760$ mm. de Hg, courbes qui ont les mêmes formes que les précédentes. [K = constante de la formule (b)].

Réunissant en une seule les expressions (a), (b) et (c), nous avons obtenu la formule :

$$(A) \quad d = k \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot a^{\alpha t}$$

Ayant déduit les valeurs de α et de k de nos résultats expérimentaux, nous avons trouvé que la vitesse de la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel doit être donnée en centi-cubes-heure-centim.-carré (unité que nous avons appelée : « DÉBIT » par l'expression :

$$(A_{Ni}) \quad d = 1,72 \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{(0,005t-5)}$$

au moins entre les limites de nos expériences ($h < 2$ millimètres ; $p < 760$ millimètres ; 350° C. $< t < 700$ ° C.), la pression, l'épaisseur et la température étant exprimées respectivement en millimètres de Hg, millimètres et degrés centigrades.

Nous avons vérifié que cette formule s'accorde bien avec la réalité pour les températures comprises entre 350° et 700° C. en comparant un bon nombre de valeurs calculées avec elle aux valeurs trouvées expérimentalement par nous avec nos différentes lames (tableau XXVI).

Accessoirement, au cours de nos recherches avec l'hydrogène et le nickel, nous avons constaté, d'une part, que dans un mélange d'hydrogène et d'azote (2,8 vol. Az et 1 vol. H) l'hydrogène traverse une paroi de nickel proportionnellement à la racine carrée de sa propre pression, ce qui est vraisemblablement un cas particulier de la loi des mélanges gazeux, et d'autre part, que deux lames de nickel accolées se comportent, au point de vue perméabilité aux gaz, comme une seule lame d'épaisseur égale à la somme des épaisseurs des deux lames.

Des essais rapides avec quelques disques nous ont montré que la perméabilité du nickel à l'azote et à l'argon est très faible, mais non nulle (une centaine de fois plus faible que celle de l'hydrogène, la perméabilité étant exprimée en volumes) et que sa perméabilité à l'hélium serait nettement plus forte.

Après nos recherches avec le nickel, nous avons fait des mesures de diffusion avec un disque de fer électrolytique (de 0,162 mm.) et un disque de platine (0,154 mm.) en faisant varier la température et la pression avec le premier et la température avec le second (Fig. 17, 17 *bis*, 18, 19 et 19 *bis*). Nous sommes arrivés à des conclusions analogues à celles obtenues avec le nickel.

En nous rappelant que Richardson Nicol et Parnell ont autrefois montré avec un tube de platine, que la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers ce métal est proportionnelle à la racine carrée de la pression, et en admettant que la loi de l'inverse de l'épaisseur est vraie dans le cas du fer et du platine ⁽¹⁾, comme dans celui du nickel, ce qui est infiniment probable, nous avons obtenu les formes suivantes de la formule (A) qui doivent exprimer la valeur de la diffusion de l'hydrogène à travers le fer pour la première et à travers le platine pour la seconde, au moins entre les limites de température de nos expériences et pour les pressions inférieures à 760 millimètres de Hg.

$$(A_{Fe}) \quad d = 5,7 \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{(0,006t-6)}$$

$$(A_{Pt}) \quad d = 7,4 \frac{\sqrt{p}}{h} \cdot 10^{(0,005t-7)}$$

Nous avons vérifié l'accord satisfaisant des débits calculés au moyen de cette formule avec ceux trouvés par nous expérimentalement (tableau XXXI).

Enfin nous avons fait une discussion détaillée des principales causes d'erreurs de nos mesures.

Incessamment nous publierons un exposé où nous avons rapproché nos résultats de ceux des autres auteurs qui ont fait des recherches sur la diffusion des gaz à travers les métaux, et où nous avons essayé d'établir un classement des différents systèmes « gaz-métal » étudiés d'après les valeurs de la diffusion trouvées.

Pour le moment, afin de ne pas trop prolonger le présent mémoire, nous nous bornerons à signaler qu'en examinant de très près les valeurs de la diffusion trouvées par les différents auteurs nous avons constaté que, dans l'ensemble, les différents systèmes « gaz-métal » obéissent, entre les limites où ils ont été étudiés, aux mêmes lois de pression, de température et d'épaisseur que ceux que nous avons nous-même étudiés.

(1) Ayant rapproché le résultat d'une mesure de diffusion avec une lame de Pt de 0,314 mm. à 620° C. de la valeur relevée à cette température sur la courbe $d=f(t)$ obtenue avec notre lame de 0,154 mm., nous avons constaté que les débits sont inversement proportionnels aux épaisseurs des deux disques.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages-
INTRODUCTION.....	1

CHAPITRE PREMIER

APPAREIL ET TECHNIQUE DES MESURES

Appareil.....	9
Chauffage des parois diffusantes et mesure de la température.....	13
Réglage de la température.....	14
<i>Technique des mesures.</i>	
Opérations préliminaires.....	16
Pratique des mesures.....	18

CHAPITRE II

PERMÉABILITÉ DU NICKEL A L'HYDROGÈNE. — INFLUENCES SECONDAIRES

Influence de la durée et de la marche du chauffage.....	24
Influence des variations de la structure du métal.....	27
Influence des impuretés du gaz.....	30

CHAPITRE III

PERMÉABILITÉ DU NICKEL A L'HYDROGÈNE (suite).

FACTEURS PRINCIPAUX

<i>Influence de la pression de l'hydrogène.</i>	
Résultats numériques des mesures.....	33
Représentation graphique et interprétation des résultats.....	36
Cas où l'hydrogène est mélangé à un autre gaz à faible pouvoir diffusant.....	38
<i>Influence de la température.</i>	
Résultats numériques.....	40
Représentation graphique et interprétation des résultats.....	44
<i>Influence de l'épaisseur du métal.</i>	
Cas de deux lames de nickel accolées.....	55

CHAPITRE IV

PERMÉABILITÉ DU NICKEL A L'HYDROGÈNE (*suite*).

FORMULE GÉNÉRALE

	Pages
Etablissement de la formule.....	57
Vérification.....	59

CHAPITRE V

NOTIONS SUR LA PERMÉABILITÉ DU NICKEL A L'AZOTE, A L'ARGON ET A L'HÉLIUM

Détails divers.....	61
Mode opératoire et résultats.....	62

CHAPITRE VI

PERMÉABILITÉ DU FER ET DU PLATINE A L'HYDROGÈNE

Perméabilité du fer à l'hydrogène.....	64
Perméabilité du platine à l'hydrogène.....	68
Formules.....	71

CHAPITRE VII

Discussion des résultats.....	73
-------------------------------	----

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.....	80
---------------------	----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ÉLECTRISATION DE CONTACT

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 31 Mai 1928

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand.
26-6-1928.
